

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias Farmacéuticas Bioquímicas y
Biotechnológicas
Escuela Profesional de Ingeniería Biotechnológica



**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE LA INFLORESCENCIA
DEL *Chenopodium quinoa* (QUINUA) PARA LA REMOCIÓN DE CROMO (VI)**

Tesis presentada por la bachiller:

Ramirez Valverde, Angel Giuliana

Para optar el Título Profesional de:

Ingeniero Biotecnólogo

Asesor: José Antonio Villanueva Salas,
PhD

AREQUIPA – PERÚ

2018

UNIVERSIDAD CATOLICA SANTA MARIA
Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas
y Biotecnológicas
Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica

Expediente N°. 20160000052641

Nº Trámite en Fac. 319-2016

Fecha Recep. Fac. 13-12-2016

FORMATO UNICO PARA TRAMITACIÓN DE TÍTULO PROFESIONAL

DE: **RAMIREZ VALVERDE, Angel Giuliana**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO BIOTECNOLOGO

"EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE LA INFLORESCENCIA DE LA QUINUA PARA LA REMOCION DE CROMO (VI)"

DICTAMINADORES: 1) **Dr. Jaime Cárdenas García** 2) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**

DICTAMEN DE PLAN: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, según lo encargado, hemos procedido a revisar el Plan de Tesis intitulado: **"EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE LA INFLORESCENCIA DEL *Chenopodium quinoa* (Quinoa) PARA LA REMOCION DE CROMO (VI)** y habiendo sido realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, consideramos se encuentra APTO para continuar con el trámite de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.

Atentamente

FIRMAS:

(Devolver antes de 8 días hábiles)

FECHA 18/5/17

ASESOR: **Dr. José Villanueva Salas**

DICTAMEN ASESORÍA: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación como asesor del trabajo de investigación presentado por la recurrente, tengo a bien informar que luego de verificado el cumplimiento de los objetivos y la redacción del informe con los resultados, discusión y conclusiones correspondientes y debiendo cambiar el título a: **"EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE LA INFLORESCENCIA DEL *Chenopodium quinoa* (QUINUA) PARA LA REMOCION DE CROMO (VI)"**, considero que el presente trabajo está APTO para continuar con el trámite, en conformidad al Reglamento de Grados y Títulos de nuestra Facultad

Atentamente

FIRMA

FECHA 20/12/17

DICTAMINADORES BORRADOR DE TESIS:

1) **Dr. Jaime Cárdenas García**

3) **Mgter. Julitza Paredes Fuentes**

2) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**

DICTAMEN FINAL:

Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, atendiendo a su designación como Dictaminadores del presente Borrador de Tesis y luego de hechas las observaciones y correcciones pertinentes, cumpliendo con las exigencias mínimas establecidas para un trabajo de investigación de Tesis profesional, es que consideramos APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.

Atentamente

FIRMA

(Devolver antes de 15 días hábiles) FECHA 08/01/18

JURADOS: PRESIDENTE

VOCAL

SECRETARIO

FECHA

11/01/18

HORA

13.00

LOCAL

SUN C-402

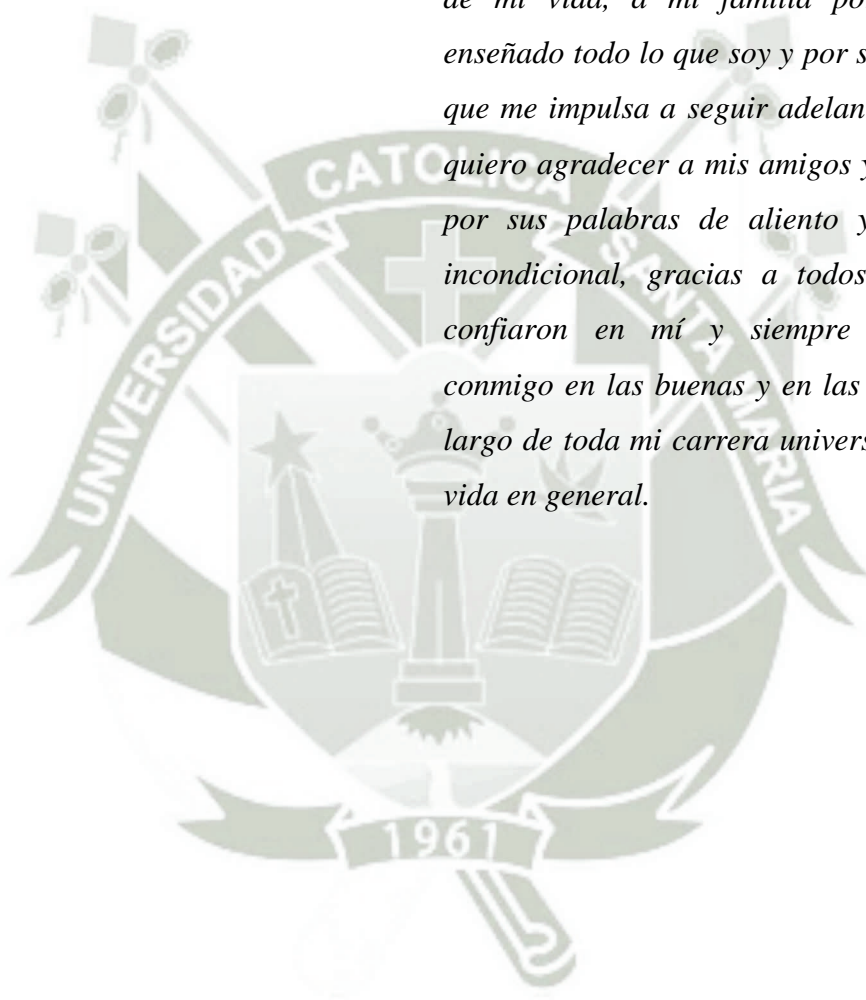
FIRMA DEL DECANO

FECHA

09/01/18

DEDICATORIA

Dedico esta tesis en primer lugar a Dios por bendecirme e iluminarme en cada momento de mi vida, a mi familia por haberme enseñado todo lo que soy y por ser la razón que me impulsa a seguir adelante, también quiero agradecer a mis amigos y hermanos por sus palabras de aliento y el apoyo incondicional, gracias a todos ellos que confiaron en mí y siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas a lo largo de toda mi carrera universitaria y mi vida en general.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Laboratorio del proyecto mercurio, por las instalaciones brindadas para el desarrollo de la presente tesis, al Dr. José Villanueva, por ser mi guía y apoyo, a mi familia por el apoyo económico, emocional y porque sin ellos nada de esto sería posible; y a mis amigos por la confianza y el cariño que me brindan. Finalmente al ser más importante en mi vida, Dios, que sin el nada soy.



RESUMEN

Los metales pesados son una creciente preocupación en la contaminación ambiental, siendo el Cr (VI) uno de los más tóxicos, debido a que es usado en grandes cantidades en diferentes industrias principalmente en las curtiembres, causando serios problemas de salud, por lo que es de vital importancia su remoción de efluentes industriales. El tratamiento de estos efluentes mediante el uso de materiales biosorbentes obtenidos de biomásas residuales han sido ampliamente estudiados durante los últimos años y representan una alternativa económica y eficiente. En el presente trabajo de investigación en primer lugar se realizó el análisis granulométrico y el pretratamiento de la muestra mediante un tratamiento ácido con HCl y otro básico con NaOH. Además se realizó la validación del método de la 1,5-Difenilcarbazida mediante espectrofotometría, obteniendo un R^2 de 0,9999, un coeficiente de variación de menor a 1 % y un porcentaje de recuperación de alrededor 100 % para todos los casos, también se encontró que el límite de detección fue de 0,0115 mg/L y el límite de cuantificación de 0,0385 mg/L. Luego se realizaron estudios cinéticos en lote, donde se encontró que el tiempo de equilibrio se alcanza a los 120 minutos, se analizó el efecto de la dosis adsorbente, siendo 0,5 g la cantidad de material biosorbente que se utilizará a lo largo de todo el trabajo; por último se evaluó el efecto del pretratamiento del material biosorbente, donde se encontró

un mayor porcentaje de remoción del Cr (VI) con el material biosorbente tratado con HCl. Finalmente se evaluaron 4 variables las cuales fueron: concentración inicial (50, 100 y 150 mg/L), tamaño de partícula (850 – 425, 425 – 250, 250 – 150 μm), temperatura (20, 30 y 40 °C) y pretratamiento (con y sin pretratamiento ácido), donde se obtuvo un porcentaje de remoción máximo de 55,42 % con un tamaño de partícula de 450 – 250 μm , temperatura de 20°C y con pretratamiento ácido con HCl del material biosorbente; siendo las variables más influyentes el pretratamiento y la concentración inicial; por lo tanto la inflorescencia del *Chenopodium quinoa* (Quinua) mostró tener capacidad de biosorción para remover Cr (VI).

PALABRAS CLAVE: Biosorción, Cr (VI), inflorescencia, quinua.



ABSTRACT

Heavy metals are a growing concern in environmental pollution, being the Cr (VI) one of the most toxic, because it is used in large quantities in different industries mainly in tanneries, causing serious health problems, so it is of vital importance its removal of industrial effluents. The treatment of these effluents through the use of biosorbent materials obtained from residual biomass have been widely studied during the last years and represent an economical and efficient alternative. In the present investigation, in first place sieve analysis and pretreatment of sample was realized by means of an acid treatment with HCl and another basic one with NaOH. In addition, the 1,5-diphenylcarbazide method was validated by spectrophotometry, obtaining an R^2 of 0,9999, a coefficient of variation of less than 1 % and a recovery percentage of around 100 % for all cases, also it was found that detection limit was 0,0115 mg/L and the quantification limit was 0,0385 mg/L. Then batch kinetic studies were performed, where it was found that the equilibrium time is reached at 120 minutes, the effect of the adsorbent dose was analyzed, with 0,5 g being the amount of biosorbent material that will be used throughout the job; as a final, the pretreatment effect of the biosorbent material was evaluated, where a higher percentage of Cr (VI) removal was found with the biosorbent material treated with HCl. Finally, 4 variables were evaluated, which were: initial concentration (50, 100 and 150 mg/L), particle size (850 – 425, 425 – 250, 250 –

150 μm), temperature (20, 30 and 40 $^{\circ}\text{C}$) and pretreatment (with and without acid pretreatment), where a maximum removal percentage of 55.42% was obtained with a particle size of 450-250 μm , temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$ and with acid pretreatment with HCl of the biosorbente material; being the most influential variables pretreatment and initial concentration; therefore the inflorescence of *Chenopodium quinoa* (Quinoa) showed to have biosorption capacity to remove Cr (VI).

KEY WORDS: Biosorption, Cr (VI), inflorescence, quinoa.



INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es la mayor preocupación del ser humano, por lo que es muy importante poner atención en ello. Los metales pesados al entrar en contacto con el agua son causantes de algunos de los problemas ambientales más graves; además de causar la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales y daños directos en el hombre. Entre los diversos metales pesados más tóxicos descargados en el medio ambiente mediante diversas aguas residuales industriales, las cuales representan las principales causas de contaminación ambiental, el Cr es uno de los más tóxicos y se ha convertido en un serio problema para salud, ya que ha sido reportado como uno de los principales contaminantes tóxicos por distintas organizaciones nacionales e internaciones (1-3)

El Cr, es un metal pesado usado en grandes cantidades en el proceso del curtido de cuero para lograr mejorar las características del cuero, como: blandura, estructura compacta, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, elasticidad, etc. Las principales fuentes industriales de contaminación por Cr son el curtido de cuero, galvanoplastia, procesamiento de metales, conservantes de madera, pinturas y pigmentos, industria textil, teñido, fabricación de acero y enlatado. De sus dos estados de oxidación más comunes y estables, las preocupaciones son principalmente por el Cr (VI), debido a su alta toxicidad para los organismos vivos. Se ha demostrado que el Cr (VI) es un carcinógeno sospechoso y puede presentar riesgos para la salud, como: ulceración de la piel, daño hepático y congestión pulmonar. Tiene alta solubilidad en agua y movilidad sobre casi todo el rango

de pH, a diferencia de las especies de Cr (III) que es esencial para la nutrición humana especialmente en el mantenimiento del metabolismo de la glucosa y es relativamente inmóvil e inocuo. (4-6)

En Arequipa existen reportes de concentraciones elevadas de Cr (VI), que están por encima de los 637 mg/L, en los efluentes de las industrias de curtido de cuero, sobrepasando los LMP de 0,10 mg/L según D.S. N° 010-2010-MINAM y según el Reglamento de la Calidad de Agua para Consumo Humano, D.S. N° 031- 2010-SA., para el Cr es de 0,05 mg/L. (7-9)

Por lo tanto, la eliminación de Cr (VI) de los efluentes industriales es de suma importancia, para resolver este problema, la biosorción puede ser una alternativa de solución. Los subproductos agrícolas son materiales lignocelulósicos abundantes, de bajo costo. En los últimos años, se han desarrollado una variedad de polímeros funcionales de residuos agrícolas, debido a su alta capacidad de intercambio iónico para eliminar los iones metálicos tóxicos. (10) Por lo antes mencionado el objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de biosorción de la inflorescencia de la quinua para la remoción de Cr (VI)

ABREVIATURAS

Cromo	: Cr
Cr (VI)	: Cromo hexavalente
Cr (III)	: Cromo trivalente
AOAC	: Association of Official Analytical Chemists
FAO	: Food and Agriculture Organization
ADN	: Acido desoxirribonucleico
CV	: Coeficiente de variación
MS	: Materia Seca
mg	: Miligramos
mg/L	: Miligramos por litro (ppm)
nm	: Nanómetros
µL	: Microlitros
mL	: Mililitros
µg	: Microgramos
µg/L	: Microgramos por litro
eq	: Ecuación
fi	: Frecuencia de cada clase

ÍNDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN

ABREVIATURAS

CAPÍTULO I1

OBJETIVOS 1

OBJETIVO GENERAL..... 1

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 1

HIPÓTESIS..... 2

CAPÍTULO II.....3

MARCO TEÓRICO3

1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....3

1.1. Causas 5

1.2. Tipos de contaminación 5

1.2.1. Según el tipo de contaminantes del agua 6

1.2.2. Según la fuente de contaminantes del agua..... 8

1.3. Efectos..... 9

2. METALES PESADOS9

3. CROMO12

3.1. Características generales y uso 12

3.2. Efectos ambientales y aplicaciones..... 12

3.3. Potencial de exposición humana y efectos en la salud 13

3.4. Toxicocinética..... 15

3.4.1. Absorción 15

3.4.2. Distribución..... 16

3.4.3. Metabolismo.....	17
3.4.4. Eliminación	17
3.5. Genotoxicidad.....	18
3.6. Carcinogenicidad	18
4. BIOSORCIÓN.....	20
4.1. Factores que influyen en la biosorción de metales	21
4.1.1. Temperatura	21
4.1.2. Acidez.....	22
4.1.3. Características de la biomasa	22
4.1.4. Concentración de biomasa	23
4.1.5. Concentración inicial de ion metálico	23
4.1.6. Relación del área de superficie a volumen.....	23
4.1.7. Afinidad del metal al biosorbente	23
4.2. Tipos de biomasa	23
4.3. Mecanismos de biosorción.....	24
4.3.1. Biosorción de metales utilizando células vivas.....	25
4.3.2. Biosorción de metales usando células muertas	25
5. QUINUA	26
5.1. Composición química y valor nutricional.....	27
5.2. Cosecha y post-cosecha	28
5.2.1. Siega	28
5.2.2. Emparve	29
5.2.3. Trilla.....	29
5.2.4. Viento y limpieza.....	29
5.2.5. Secado	30
5.3. Uso de subproductos de quinua	31
5.3.1. Polvillo con saponina	31
5.3.2. Polvillo sin saponina y granos partidos.....	31
5.3.3. Hojas.....	31
5.3.4. Tallos.....	31
6. ESPECTROFOTOMETRÍA	32
6.1. Ley de Lambert y Beer	32

6.2. Espectrofotómetro.....	33
6.2.1. Fuentes de luz.....	34
6.2.2. Lente condensador (colimador).....	35
6.2.3. Selectores de longitud de onda.....	35
6.2.4. Contenedores de muestra.....	36
6.2.5. Dispositivos de detección.....	37
CAPÍTULO III	38
MATERIALES Y MÉTODOS.....	38
1. MATERIALES.....	38
1.1. Reactivos químicos.....	38
1.2. Instrumentos.....	38
1.3. Software.....	39
2. METODOLOGÍA.....	39
2.1. Procesamiento del material biosorbente.....	39
2.2. Análisis granulométrico.....	39
2.3. Pretratamiento de la muestra.....	39
2.3.1. Tratamiento básico.....	40
2.3.2. Tratamiento ácido.....	40
2.4. Validación del método espectrofotométrico.....	40
2.4.1. Linealidad.....	41
2.4.2. Precisión – Repetibilidad.....	41
2.4.3. Exactitud.....	41
2.4.4. Límite de detección.....	42
2.4.5. Límite de cuantificación.....	42
2.5. Estudios cinéticos en lotes.....	43
2.5.1. Efecto del tiempo de contacto.....	44
2.5.2. Efecto de la dosis adsorbente.....	44
2.5.3. Efecto del pretratamiento del material biosorbente.....	44
2.6. Ensayos de biosorción.....	44
2.7. Análisis estadístico.....	45
2.7.1. Diseño experimental.....	45

2.7.2. Optimización de la biosorción	46
CAPÍTULO IV.....	47
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
1. Procesamiento del material biosorbente	47
2. Análisis granulométrico.....	48
3. Pretratamiento de la muestra	50
3.1. Tratamiento básico.....	50
3.2. Tratamiento ácido	51
3. Validación del método espectrofotométrico	51
4.1. Linealidad	51
4.2. Precisión – Repetibilidad	53
4.3. Exactitud	54
4.4. Límite de detección.....	54
4.5. Límite de cuantificación	55
5. Estudios cinéticos en lotes.....	55
5.1. Efecto del tiempo de contacto.....	55
5.2. Efecto de la dosis adsorbente.....	55
5.3. Efecto del pretratamiento del material biosorbente	57
CONCLUSIONES.....	64
RECOMENDACIONES	65
BIBLIOGRAFÍA.....	66
ANEXOS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Toxicocinética del Cromo.....	19
Figura 2. <i>Chenopodium quinoa</i> (Quinoa).....	26
Figura 3. Partes de un espectrofotómetro.....	33
Figura 4. Tamices usados en el análisis granulométrico.....	40
Figura 5. Equipo de jarras.....	43
Figura 6. Material biosorbente procesado.....	47
Figura 7. Análisis granulométrico del material biosorbente.....	49
Figura 8. Histograma de frecuencias acumuladas.....	50
Figura 9. Tratamiento básico del material biosorbente.....	50
Figura 10. Tratamiento ácido del material biosorbente.....	51
Figura 11. Barrido espectral de Cr (VI) con Difenilcarbazida.....	52
Figura 12. Gráfica de linealidad.....	53
Figura 13. Efecto del tiempo de contacto.....	56
Figura 14. Efecto de la dosis adsorbente.....	56
Figura 15. Efecto del pretratamiento del material biosorbente.....	57
Figura 16. Diagrama de Pareto Estandarizado para remoción.....	60
Figura 17. Efectos principales en la biosorción de Cr (VI).....	61
Figura 18. Interacciones para Cr (VI).....	62
Figura 19. Gráfica de superficie de respuesta estimada.....	63
Figura 20. Gráfica de contornos continuos.....	63
Figura 21. Gráfica de contornos por regiones.....	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de biomasa nativa que se han utilizado para la preparación de biosorbentes.....	25
Tabla 2. Valores máximos y mínimos de la composición de quinua (g/100 g).....	27
Tabla 3. Tabla de contenido de minerales en quinua.....	28
Tabla 4. Tabla de contenido de aminoácidos en g/100g de proteínas.....	28
Tabla 5. Análisis proximal de broza y jipi de quinua.....	32
Tabla 6. Niveles de variables para el diseño factorial multinivel.....	45
Tabla 7. Resultados del análisis granulométrico.....	48
Tabla 8. Datos de frecuencias acumuladas.....	49
Tabla 9. Determinación de linealidad del método.....	52
Tabla 10. Determinación de la Precisión – Repetibilidad del método.....	53
Tabla 11. Determinación de la exactitud del método.....	54
Tabla 12. Análisis de Varianza para la remoción de Cr (VI).....	59
Tabla 13. Valores óptimos por factor.....	62

CAPÍTULO I

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE LA INFLORESCENCIA DEL *Chenopodium quinoa* (QUINUA) PARA LA REMOCIÓN DE CROMO (VI)

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el proceso de biosorción de la inflorescencia del *Chenopodium quinoa* (Quinoa) para la remoción de Cromo (VI).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar el pretratamiento del material biosorbente para la remoción de Cr (VI).
2. Validar el método espectrofotométrico de la 1,5-Difenilcarbazida.
3. Realizar estudios cinéticos en lotes, evaluando el efecto del tiempo de contacto y la dosis adsorbente.
4. Encontrar el mayor porcentaje de biosorción, evaluando el efecto del pretratamiento, tamaño de partícula, temperatura y concentración inicial de Cr (VI).

HIPÓTESIS

Debido a que existe evidencia que residuos vegetales pueden remover metales pesados, es probable que la inflorescencia del *Chenopodium quinoa* (Quinoa) pueda ser usada como material biosorbente para la remoción de Cr (VI).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Alrededor de dos tercios de la superficie de la Tierra está cubierta por agua y menos de un tercio es tierra. A medida que la población de la Tierra continúa creciendo, la gente ejerce una presión cada vez mayor sobre los recursos hídricos del planeta. En cierto sentido, nuestros océanos, ríos y otras aguas continentales están siendo "comprimidos" por actividades humanas, por lo que su calidad se reduce. Una calidad del agua más pobre significa contaminación del agua. (11, 12)

Sabemos que la contaminación es un problema humano porque es relativamente reciente en la historia del planeta: antes de la Revolución Industrial del siglo XIX, la gente vivía más en armonía con su entorno inmediato. A medida que la industrialización se fue extendiendo por todo el mundo, el problema de la contaminación se ha extendido con ella. Cuando la población de la Tierra era mucho más pequeña, nadie creía que la contaminación pudiera presentar un problema grave. Alguna vez se creyó popularmente que los océanos eran demasiado grandes para contaminarse. Hoy, con alrededor de 7 mil millones de personas en el planeta, se ha vuelto evidente que hay límites. La contaminación es una de las señales de que los humanos han excedido esos límites. (11, 12)

Según la organización de campaña ambiental WWF: "La contaminación por productos químicos tóxicos amenaza la vida en este planeta. Todos los océanos y todos los continentes, desde los trópicos hasta las regiones polares, que una vez fueron prístinas, están contaminados". (11, 12)

La contaminación del agua ocurre cuando las sustancias tóxicas, como químicos y agentes biológicos, entran en cuerpos de agua como lagos, ríos, océanos, etc., se disuelven en ellas, quedan suspendidas en el agua o se depositan. Esto degrada la calidad del agua y representa una amenaza para la salud humana y el medio ambiente. (13, 14)

La contaminación del agua puede consistir en productos químicos introducidos en los cuerpos de agua como resultado de diversas actividades humanas. Cualquier cantidad de esos productos químicos contamina el agua, independientemente del daño que puedan representar para la salud humana y el medio ambiente. (13, 14)

Esto no solo es un desastre para los ecosistemas acuáticos, sino que los contaminantes también se filtran y llegan a las aguas subterráneas, que pueden terminar en nuestros hogares como agua contaminada que usamos en nuestras actividades diarias, incluida la bebida. (13, 14)

Los océanos, lagos, ríos y otras aguas continentales pueden limpiar naturalmente una cierta cantidad de contaminación dispersándola inofensivamente. Si vierte una taza de tinta negra en un río, la tinta desaparecería rápidamente en el volumen mucho mayor de agua limpia del río. La tinta todavía estaría allí en el río, pero en una concentración tan baja que no podrías verla. En niveles tan bajos, los químicos en la tinta probablemente no presentarían ningún problema real. Sin embargo, si vierte galones de tinta en un río cada pocos segundos a través de una tubería, el río se volverá negro rápidamente. Los químicos en la tinta podrían tener un efecto muy rápido en la calidad del agua. Esto, a su vez, podría afectar la salud de todas las plantas, animales y humanos cuyas vidas dependen del río. (11, 15)

Por lo tanto, la contaminación del agua tiene que ver con cantidades: qué cantidad de una sustancia contaminante se libera y qué tan grande es el volumen de agua en la que se libera. Una pequeña cantidad de un químico tóxico puede tener poco impacto si se derrama en el océano desde un barco. Pero la misma cantidad de la misma sustancia

química puede tener un impacto mucho más grande bombeado a un lago o río, donde hay menos agua limpia para dispersarlo. (11, 15)

La contaminación del agua casi siempre significa que se ha causado algún daño a un océano, río, lago u otra fuente de agua. Un informe de las Naciones Unidas de 1969 definió la contaminación oceánica como: "La introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino (incluidos los estuarios) que produce efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos, riesgos para la salud humana, obstáculos a las actividades marinas, incluida la pesca, deterioro de la calidad para uso de agua de mar y reducción de comodidades". Afortunadamente, la Tierra es indulgente y el daño de la contaminación del agua a menudo es reversible. (11, 15)

1.1. Causas

La mayor parte de la contaminación acuática no comienza en el agua misma. Alrededor del 80 por ciento de la contaminación del océano entra a nuestros mares desde la tierra. Prácticamente cualquier actividad humana puede tener un efecto en la calidad de nuestro entorno acuático. Cuando los agricultores fertilizan los campos, los químicos que utilizan son lavados gradualmente por la lluvia en las aguas subterráneas o superficiales cercanas. Algunas veces las causas de la contaminación del agua son bastante sorprendentes. Los químicos liberados por las chimeneas pueden ingresar a la atmósfera y luego volver a caer a la tierra en forma de lluvia, entrando en mares, ríos y lagos y causando contaminación del agua, eso se llama deposición atmosférica. Por otro lado, las industrias contribuyen en gran medida a la contaminación acuática, mediante el uso de sustancias tóxicas, la descarga de desechos industriales, etc. Es decir, la contaminación del agua tiene muchas causas diferentes y esta es una de las razones por las que es un problema tan difícil de resolver. (11, 14)

1.2. Tipos de contaminación

Cuando pensamos en los recursos hídricos de la Tierra, pensamos en enormes océanos, lagos y ríos. Los recursos de agua como estos se llaman aguas superficiales. El tipo más obvio de contaminación del agua afecta las aguas superficiales. (11)

Sin embargo, no toda el agua de la Tierra se asienta sobre su superficie. Una gran cantidad de agua se encuentra en estructuras de roca subterránea conocidas como acuíferos, que

no podemos ver. El agua almacenada bajo tierra en los acuíferos se conoce como agua subterránea. Los acuíferos alimentan nuestros ríos y suministran gran parte de nuestra agua potable. Ellos también pueden contaminarse. Las aguas superficiales y subterráneas son los dos tipos de recursos hídricos a los que afecta la contaminación. (11)

En ocasiones, la contaminación que ingresa al medio ambiente en un lugar tiene un efecto a cientos o incluso miles de millas de distancia. Esto se conoce como contaminación transfronteriza. Un ejemplo es la forma en que los desechos radiactivos viajan a través de los océanos desde plantas de reprocesamiento nuclear en Inglaterra y Francia a países cercanos como Irlanda y Noruega. (11)

Existen varios tipos de contaminación del agua basados en las diversas causas de contaminación. Se pueden hacer varias clasificaciones:

1.2.1. Según el tipo de contaminantes del agua

A) Químico

Se da cuando varios químicos son las causas de la contaminación del agua. Los siguientes químicos son los contaminantes más comunes del agua:

- El petróleo crudo y diversos productos derivados del petróleo (incluidos la gasolina, el combustible diesel, el queroseno, el motor y los aceites lubricantes, el combustible para aviones). Estos compuestos son más ligeros que el agua y, por lo tanto, siempre se sientan sobre la superficie del agua formando "producto libre". Sin embargo, parte de estos compuestos se disuelven en agua e, incluso en pequeñas cantidades, pueden ser dañinos y, al mismo tiempo, pueden permanecer imperceptibles a simple vista.
- Fertilizantes (incluidos nitratos y fosfatos): aunque pequeñas cantidades son útiles para la vida, una mayor cantidad de nitratos y fosfatos en el agua solo son beneficiosas para las algas y son venenosas para la vida humana y acuática. Estos contaminantes no se pueden ver en el agua (ya que no forman brillos ni colorean el agua), pero sí se pueden ver sus efectos. El efecto típico de la contaminación del agua por los fertilizantes (generalmente a través de la escorrentía agrícola) es el rápido y abundante crecimiento de agua.
- Disolventes clorados (incluidos TCE, PCE, 1,1,1-TCA, tetracloruro de carbono, freones) que se hunden en el agua (son más densos que el agua) y son bastante

persistentes y tóxicos. Por lo tanto, estos compuestos no pueden verse a simple vista, en contraste con los productos derivados del petróleo que se ven fácilmente como brillos en la superficie del agua.

- Disolventes de petróleo (incluidos: benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno).
- Otros disolventes y productos químicos orgánicos (como acetona, metil etil cetona, alcoholes como etanol, isopropanol o compuestos oxigenados como MTBE).
- Antibióticos y otros productos farmacéuticos.
- Perclorato, las sales de perclorato se usan en los combustibles de cohetes, así como en muchas otras aplicaciones, como fuegos artificiales, explosivos, bengalas, bolsas inflables, etc. Este contaminante generalmente está asociado con bases militares, sitios de construcción (cuando se usan explosivos). Sin embargo, la formación natural en áreas áridas también puede ser responsable del perclorato en el agua (por ejemplo, en Chile, Texas o California, donde se ha observado la formación natural del perclorato).
- Trihalometanos: estos son generalmente subproductos de la cloración del agua y pueden contaminar las aguas subterráneas y las aguas superficiales a través de las líneas de alcantarillado y las descargas con fugas. Ejemplos de tales compuestos son: cloroformo, bromoformo, diclorobromometano;
- Los metales y sus compuestos, de mayor riesgo para la salud son los compuestos organometálicos que pueden formarse cuando los metales del agua reaccionan con compuestos orgánicos del agua. Ejemplos comunes incluyen el envenenamiento de agua por Hg, As y Cr. Por lo tanto, si el agua está contaminada tanto con metales como con compuestos orgánicos, el riesgo para la salud es mayor. Y también lo es el efecto de la contaminación del agua en la vida acuática.
- Pesticidas, insecticidas y herbicidas: comprenden una gran cantidad de sustancias químicas individuales que se introducen en el agua debido a las actividades agrícolas directamente (mediante la pulverización en grandes áreas) o indirectamente con la escorrentía de la agricultura. El insecticida DDT es un ejemplo típico de dicho tipo de contaminante acuático.
- PCB: a pesar de su reciente prohibición, su presencia ambiental omnipresente hace que estos contaminantes usualmente se asocien con las escorrentías urbanas. (13)

B) Radiológico

Cuando los materiales radioactivos son las causas del contaminante del agua. (13)

C) Biológico

Cuando diversos microorganismos (por ejemplo, especies bacterianas y virus), gusanos y/o algas que se producen en un gran número son las causas de la contaminación del agua. Este tipo de contaminación es causada por la descomposición de material orgánico en el agua, los desechos de animales, así como la eliminación inadecuada de los desechos humanos. (13)

1.2.2. Según la fuente de contaminantes del agua

A) Fuentes puntuales

Si la contaminación proviene de un solo lugar, como una tubería de descarga conectada a una fábrica, se conoce como contaminación puntual. Estas son fuentes localizadas como un proceso industrial, una actividad minera, etc. Estas fuentes generalmente están reguladas de modo que el efecto se puede predecir y el impacto se puede minimizar. Otros ejemplos de contaminación de fuente puntual incluyen un derrame de petróleo de un camión cisterna, una descarga de una chimenea de humo (chimenea de fábrica) o alguien que vierte aceite de su automóvil por un desagüe. (13)

Cuando la contaminación de fuente puntual ingresa al medio ambiente, el lugar más afectado suele ser el área inmediatamente alrededor de la fuente. Por ejemplo, cuando ocurre un accidente de petrolero, la mancha de aceite se concentra alrededor del petrolero mismo y, en las condiciones oceánicas adecuadas, la contaminación se dispersa a medida que se aleja del petrolero. (13)

B) Fuentes no puntuales

Una gran parte de la contaminación del agua no proviene de una sola fuente, sino de diferentes fuentes dispersas. Esto se llama contaminación no puntual. Estas son fuentes no identificadas de las cuales los contaminantes son transportados por descargas de agua y escorrentías. La contaminación no puntual por definición, ingresa al ambiente desde muchos lugares diferentes a la vez, por lo que puede involucrar una amplia gama de contaminantes, pero en cantidades menores que las fuentes puntuales. (11, 13)

1.3. Efectos

La contaminación del agua puede causar una gran variedad de enfermedades y plantea un serio problema para la salud humana. Los efectos de la contaminación del agua pueden aparecer inmediatamente después de la exposición y ser más o menos violentos en el caso del agua potable con una gran cantidad de contaminantes. Por otro lado, los efectos pueden aparecer algún tiempo después de la exposición repetitiva al agua contaminada con menores cantidades de contaminantes. Los efectos en la salud de beber agua contaminada pueden variar desde una simple intoxicación y dolores de estómago a enfermedades mortales o muerte súbita. (13)

2. METALES PESADOS

Los metales pesados se definen como elementos metálicos que tienen una densidad relativamente alta en comparación con otros metales y es al menos cinco veces la densidad del agua. (16) Tienen un alto número atómico, peso atómico y una gravedad específica superior a 5.0. Con el supuesto de que la pesadez y la toxicidad están interrelacionadas, los metales pesados también incluyen metaloides, metales de transición, metales básicos, lantánidos y actínidos. (17) En los últimos años, ha habido un creciente problema ecológico y de salud pública mundial asociado con la contaminación ambiental por estos metales. Además, la exposición humana ha aumentado dramáticamente como resultado de un aumento exponencial de su uso en varias aplicaciones industriales, agrícolas, domésticas y tecnológicas. Las fuentes notificadas de metales pesados en el medio ambiente incluyen los efluentes geológicos, industriales, agrícolas, farmacéuticos, domésticos y las fuentes atmosféricas. La contaminación ambiental es muy prominente en áreas de fuentes puntuales como minería, fundiciones y otras operaciones industriales basadas en metales. (18)

Aunque los metales pesados son elementos naturales que se encuentran en toda la corteza terrestre, éstos no pueden ser degradados o destruidos, la mayor parte de la contaminación ambiental y la exposición humana son resultado de actividades antropogénicas tales como operaciones mineras y de fundición. La contaminación ambiental también puede ocurrir a través de la corrosión del metal, la deposición atmosférica, la erosión del suelo de iones metálicos y la lixiviación de metales pesados, la resuspensión de sedimentos y la evaporación de metales de los recursos hídricos al suelo y al agua subterránea. También

se ha informado que los fenómenos naturales como la meteorización y las erupciones volcánicas contribuyen significativamente a la contaminación por metales pesados. Las fuentes industriales incluyen procesamiento de metales en refinerías, quema de carbón en plantas de energía, combustión de petróleo, centrales nucleares y líneas de alta tensión, plásticos, textiles, microelectrónica, conservación de la madera y plantas de procesamiento de papel. (18, 19)

Los metales pesados también se consideran elementos traza debido a su presencia en concentraciones muy bajas (rango de ppb a menos de 10 mg/L) en varias matrices ambientales. Su biodisponibilidad está influenciada por factores físicos como la temperatura, la asociación de fase, la adsorción y el secuestro. También se ve afectado por factores químicos que influyen en la especiación en el equilibrio termodinámico, la cinética de complejación, la solubilidad de los lípidos y los coeficientes de partición octanol/agua. Los factores biológicos, como las características de las especies, las interacciones tróficas y la adaptación bioquímica/fisiológica, también desempeñan un papel importante. (19)

Se ha informado que metales tales como cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), magnesio (Mg), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), selenio (Se) y zinc (Zn) son nutrientes esenciales que se requieren para diversas funciones bioquímicas y fisiológicas, pero el suministro inadecuado de estos micronutrientes da como resultado una variedad de enfermedades. Estos metales pesados esenciales ejercen funciones bioquímicas y fisiológicas en plantas y animales. Son componentes importantes de varias enzimas clave y desempeñan un papel importante en diversas reacciones de óxido-reducción. Por ejemplo, el cobre sirve como un cofactor esencial para varias enzimas relacionadas con el estrés oxidativo, incluyendo catalasa, superóxido dismutasa, peroxidasa, citocromo c oxidasa, ferroxidasas, monoaminoxidasa y dopamina β -monooxigenasa. Por lo tanto, es un nutriente esencial que se incorpora a una serie de metaloenzimas implicadas en la formación de hemoglobina, metabolismo de carbohidratos, biosíntesis de catecolaminas y enlaces cruzados de colágeno, elastina y queratina del cabello. Por otro lado, la exposición excesiva al cobre se ha relacionado con el daño celular que conduce a la enfermedad de Wilson en humanos. Similar al cobre, se requieren otros elementos esenciales para el funcionamiento biológico, sin embargo, una cantidad excesiva de dichos metales produce daño celular y tisular que conduce a una

variedad de efectos adversos y enfermedades humanas. Para algunos, incluido el cromo y el cobre, existe un rango muy estrecho de concentraciones entre los efectos beneficiosos y tóxicos. Otros metales como aluminio (Al), antimonio (Sb), arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), bismuto (Bi), cadmio (Cd), galio (Ga), germanio (Ge), oro (Au), indio (In), plomo (Pb), litio (Li), mercurio (Hg), níquel (Ni), platino (Pt), plata (Ag), estroncio (Sr), telurio (Te), talio (Tl), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V) y uranio (U) no tienen funciones biológicas establecidas y se consideran metales no esenciales. (18)

En los sistemas biológicos, se ha informado que los metales pesados afectan orgánulos celulares y componentes tales como la membrana celular, mitocondrias, lisosomas, retículo endoplásmico, núcleos y algunas enzimas involucradas en el metabolismo, desintoxicación y reparación de daños. Se ha descubierto que los iones metálicos interactúan con componentes celulares como el ADN y las proteínas nucleares, causando daños en el ADN y cambios conformacionales que pueden conducir a la modulación del ciclo celular, la carcinogénesis o la apoptosis. Varios estudios han demostrado que la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) y el estrés oxidativo juegan un papel clave en la toxicidad y carcinogenicidad de metales como el arsénico, el cadmio, el cromo, plomo y mercurio. (20-23) Debido a su alto grado de toxicidad, estos cinco elementos se encuentran entre los metales prioritarios que son de gran importancia para la salud pública. Son todos tóxicos sistémicos que se sabe inducen daño orgánico múltiple, incluso en niveles más bajos de exposición. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), estos metales también se clasifican como carcinógenos humanos "conocidos" o "probables" en base a estudios epidemiológicos y experimentales que muestran una asociación entre la exposición y la incidencia de cáncer en humanos y animales. (18)

La toxicidad inducida por metales pesados y la carcinogenicidad implican muchos aspectos mecanicistas, algunos de los cuales no están claramente aclarados o entendidos. Sin embargo, se sabe que cada metal tiene características únicas y propiedades físico-químicas que le confieren sus mecanismos de acción toxicológicos específicos. (18, 24)

3. CROMO

3.1. Características generales y uso

El cromo (Cr) es un metal lustroso, quebradizo y duro. Su color es gris plateado y puede ser muy pulido, es un elemento natural presente en la corteza terrestre, se extrae como mineral de cromita (FeCr_2O_4). Los minerales de Cr se extraen hoy en Sudáfrica, Zimbabwe, Finlandia, India, Kazakstán y Filipinas. Se extrae un total de 14 millones de toneladas de mineral de cromita. Se estima que las reservas son del orden de mil millones de toneladas con depósitos no explotados en Groenlandia, Canadá y EE. UU. Presenta estados de oxidación (o estados de valencia) que van desde el Cr (II) hasta el Cr (VI). Los compuestos de Cr son estables por ejemplo en la forma trivalente [Cr (III)] y se encuentran en la naturaleza en este estado en los minerales, como la ferrocromita. El segundo estado más estable es la forma hexavalente [Cr (VI)]. El Cr elemental [Cr (0)] no ocurre de forma natural. (18, 25) Se pensó una vez que todos los compuestos que contienen Cr (VI) eran artificiales, con solo Cr (III) naturalmente ubicuo en el aire, el agua, el suelo y los materiales biológicos. Sin embargo, recientemente se ha encontrado Cr (VI) naturalmente en las aguas subterráneas y superficiales en valores que exceden el límite de la Organización Mundial de la Salud para el agua potable de $50 \mu\text{g}$ de Cr (VI) por litro. (5, 18)

3.2. Efectos ambientales y aplicaciones

El Cr entra en varias matrices ambientales (aire, agua y suelo) a partir de una amplia variedad de fuentes naturales y antropogénicas, tanto como Cr (III) y Cr (VI) y la mayor liberación proviene de establecimientos industriales. Las industrias con la mayor contribución a la liberación de Cr incluyen el procesamiento de metales, las instalaciones de curtiduría, la producción de cromato, la soldadura de acero inoxidable, galvanoplastia, industria textil, teñido, preservación de la madera. El Cr también se usa como anticorrosivo en sistemas de cocción y calderas, producción de pigmentos de ferrocromo y Cr, etc. Como vemos el Cr se usa ampliamente en numerosos procesos industriales y como resultado, es un contaminante de muchos sistemas ambientales. El Cr liberado al medio ambiente por la actividad antropogénica se produce principalmente en la forma hexavalente [Cr (VI)]. (4, 18)

Todas las industrias mencionadas anteriormente contribuyen con el aumento principalmente de las concentraciones de Cr en el agua. A través de la combustión de carbón, el Cr también terminará en el aire y a través de la eliminación de residuos, terminará en los suelos.

La mayor parte del Cr en el aire eventualmente se asentará y terminará en aguas o suelos. En los suelos se adhiere fuertemente a las partículas del suelo y, como resultado, no se moverá hacia las aguas subterráneas. En el agua, se absorberá en los sedimentos y quedará inmóvil. Solo una pequeña parte del Cr que termina en el agua eventualmente se disolverá.

Los cultivos contienen sistemas que ordenan que la absorción de Cr sea lo suficientemente baja como para no causar ningún daño. Pero cuando aumenta la cantidad de Cr en el suelo, esto puede conducir a concentraciones más altas en los cultivos. La acidificación del suelo también puede influir en la absorción de Cr por los cultivos. Las plantas generalmente solo absorben Cr (III). Este puede ser el tipo esencial de Cr, pero cuando las concentraciones exceden un cierto valor, aún pueden producirse efectos negativos.

Por otro lado no se sabe que el Cr se acumule en los cuerpos de los peces, pero las altas concentraciones del mismo, debido a la eliminación de los productos metálicos en las aguas superficiales, pueden dañar las branquias de los peces que nadan cerca del punto de eliminación. (25)

3.3. Potencial de exposición humana y efectos en la salud

Se estima que más de 300,000 trabajadores están expuestos anualmente al Cr y a compuestos que contienen Cr en el lugar de trabajo. En humanos y animales, [Cr (III)] es un nutriente esencial que desempeña un papel en el metabolismo de la glucosa, las grasas y las proteínas al potenciar la acción de la insulina. Sin embargo, la exposición ocupacional ha sido una gran preocupación debido al alto riesgo de enfermedades inducidas por Cr en trabajadores industriales ocupacionalmente expuestos a Cr (VI). Además, la población humana en general y algunos animales salvajes también pueden estar en riesgo. Se estima que 33 toneladas de Cr total se liberan anualmente en el medio ambiente. La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) de los EE. UU. estableció recientemente un nivel "seguro" de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para un promedio ponderado de 8

horas, aunque este nivel revisado aún puede presentar un riesgo carcinogénico. Para la población humana en general, los niveles atmosféricos varían de 1 a 100 ng/cm³, pero pueden exceder este rango en áreas cercanas a la fabricación de Cr. (18, 26)

La exposición no ocupacional se produce por la ingestión de alimentos y agua que contienen Cr, mientras que la exposición ocupacional se produce por inhalación y contacto con la piel. Las concentraciones de Cr oscilan entre 1 y 3000 mg/kg en el suelo, entre 5 y 800 µg/L en agua de mar, y entre 26 µg/L y 5,2 mg/L en ríos y lagos. El contenido de Cr en los alimentos varía mucho y depende del procesamiento y la preparación. En general, la mayoría de los alimentos frescos suelen contener niveles de Cr que van desde <10 a 1 300 µg/kg. Los trabajadores actuales en las industrias relacionadas con el Cr pueden estar expuestos a concentraciones dos órdenes de magnitud más altas que la población general. Aunque la principal vía de exposición humana al Cr es a través de la inhalación, y el pulmón es el principal órgano diana, también se ha informado que la exposición humana significativa al Cr tiene lugar a través de la piel. Por ejemplo, la incidencia generalizada de dermatitis observada entre los trabajadores de construcción se atribuye a su exposición al Cr presente en el cemento. Se sabe que la exposición ocupacional y ambiental a los compuestos que contienen Cr (VI) causa toxicidad multiorgánica, como daño renal y hepático, alergia y asma, y cáncer del tracto respiratorio en humanos. (6, 18)

Respirar altos niveles de Cr (VI) puede causar irritación en el revestimiento de la nariz y úlceras en la nariz. Los principales problemas de salud observados en los animales después de la ingestión de compuestos de Cr (VI) son irritación y úlceras en el estómago y el intestino delgado, anemia, daño a los espermatozoides y daño en el sistema reproductivo masculino. Los compuestos de Cr (III) son mucho menos tóxicos y no parecen causar estos problemas. Algunas personas son extremadamente sensibles al Cr (VI) o al Cr (III), se han observado reacciones alérgicas que consisten en enrojecimiento severo e hinchazón de la piel. Se observó un aumento en los tumores estomacales en humanos y animales expuestos al Cr (VI) en el agua potable. La ingestión accidental o intencional de dosis extremadamente altas de compuestos de Cr (VI) por humanos ha resultado en efectos respiratorios, cardiovasculares, gastrointestinales, hematológicos, hepáticos, renales y neurológicos severos como parte de las secuelas que conducen a la muerte o en pacientes que sobrevivieron debido a tratamiento médico. Aunque la

evidencia de carcinogenicidad del Cr en humanos y mamíferos terrestres parece fuerte, el mecanismo por el cual causa el cáncer no se conoce por completo. (18, 25)

3.4. Toxicocinética

El Cr (VI) es un contaminante industrial tóxico que está clasificado como carcinógeno humano por varias agencias reguladoras y no reguladoras, ya que ha sido reportado como uno de los principales contaminantes tóxicos por la agencia de protección ambiental (EPA) de los Estados Unidos y la Junta de Protección del Medio Ambiente de China (EPB). (3) El peligro para la salud asociado con la exposición al Cr depende de su estado de oxidación y solubilidad, desde la baja toxicidad de la forma metálica hasta la alta toxicidad de la forma hexavalente. Los compuestos de Cr (VI), que son poderosos agentes oxidantes y, por lo tanto, tienden a ser irritantes y corrosivos, parecen ser mucho más tóxicos sistémicamente que los compuestos de Cr (III), dada una cantidad y solubilidad similares. (18)

En general, la toxicidad del Cr es causada principalmente por compuestos hexavalentes como resultado de una mayor absorción celular de compuestos de Cr (VI) que el Cr (III). Esto se explica por el hecho de que el anión cromato (CrO_4^{2-}) puede entrar en las células a través de la difusión facilitada a través de canales de aniones no específicos (de forma similar a los aniones fosfato y sulfato). La absorción de compuestos de Cr (III) se realiza por difusión pasiva y fagocitosis. El Cr (VI) es inestable en el cuerpo y se reduce intracelularmente (por muchas sustancias que incluyen ascorbato y glutatión) y proporciona Cr (V) y Cr (III) muy reactivos. Ambos intermedios pueden alterar el ADN. (27, 28)

3.4.1. Absorción

La principal vía de absorción asociada con la exposición ocupacional es la inhalación de polvo de Cr. (27)

A) Exposición por inhalación

El Cr puede absorberse de los pulmones, como lo indica la detección de una alta concentración del elemento en la orina, el suero y los tejidos de personas expuestas laboralmente a compuestos solubles de Cr (III) o Cr (VI) en el aire. La absorción de compuestos de Cr inhalados depende de una serie de factores, incluidas las propiedades

físicas y químicas de las partículas (estado de oxidación, tamaño, solubilidad) y la actividad de los macrófagos alveolares. En la mayoría de los casos, los compuestos de Cr (VI) se absorben más fácilmente de los pulmones que los compuestos de Cr (III), debido en parte a las diferencias en la capacidad de penetrar las membranas biológicas. Por otro lado, parte del Cr depositado en el tejido pulmonar que se absorbe menos rápidamente debido a su menor solubilidad puede causar toxicidad local. (27)

B) Exposición oral

El Cr (III) es un nutriente esencial requerido para el metabolismo energético normal. Se recomienda una ingesta dietética de 50 – 200 $\mu\text{g}/\text{día}$. La absorción después de la exposición oral en humanos varía de esencialmente ninguno para los compuestos de Cr (III) altamente insolubles (óxido crómico), a 0,5 – 2,0 % de la dosis para compuestos de Cr (III) en la dieta, y aproximadamente 2 – 10 % para Cr (VI) como el cromato de potasio. Se ha demostrado que, en el estómago, los compuestos de Cr (VI) se reducen a compuestos de Cr (III) que explican la absorción gastrointestinal relativamente pobre de los compuestos de Cr (VI) administrados por vía oral. (27)

C) Exposición dérmica

Se ha observado toxicidad sistémica en humanos después de la exposición dérmica a compuestos de Cr, lo que indica una absorción cutánea significativa. La absorción dérmica depende de las propiedades físicas y químicas del compuesto, el vehículo y la integridad de la piel. (27)

3.4.2. Distribución

En contraste con el Cr (III), que se une a las proteínas plasmáticas como la transferrina, el Cr (VI) que ingresa al torrente sanguíneo se absorbe selectivamente por los eritrocitos, se reduce y se une predominantemente a la hemoglobina. (27)

A) Exposición por inhalación

El examen de los tejidos de la autopsia de los trabajadores expuestos al Cr reveló niveles más altos de Cr en los ganglios linfáticos hiliares, pulmón, bazo, hígado, riñón, corazón en comparación con los hombres sanos normales. La concentración pulmonar de Cr aumenta con la edad. (27)

B) Exposición oral

Se encontraron altos niveles de Cr en el hígado, los riñones y el cerebro después de una ingesta aguda y letal de un compuesto de Cr (VI) (7,5 mg de Cr (VI)/kg como dicromato de potasio). Los estudios de autopsia indican que las concentraciones de Cr son más altas en el riñón, el hígado, el pulmón, la aorta, el corazón, el páncreas y el bazo al nacer y tienden a disminuir con la edad. (27)

C) Exposición dérmica

El hallazgo de efectos tóxicos sistémicos en humanos que fueron expuestos dérmicamente a compuestos de Cr indica la distribución del elemento a estos órganos. Además, el Cr se puede transferir a los fetos a través de la placenta y a los bebés a través de la leche materna. (27)

3.4.3. Metabolismo

Una vez dentro de la célula, el Cr hexavalente se metaboliza a Cr trivalente, ya sea enzimáticamente (a través de enzimas microsómicas) o no enzimáticamente (a través de ascorbato y GSH). Esta reducción intracelular produce intermedios reactivos, Cr (V) y Cr (IV). Estos intermedios reactivos se forman junto con radicales de oxígeno generados a través de Fenton y otras reacciones posibles que se producen durante la reducción intracelular. (27)

3.4.4. Eliminación

El Cr normalmente se excreta a través de los riñones en la orina, con algo de excreción a través de la bilis y las heces; las vías menores de excreción incluyen leche materna, sudor, cabello y uñas. (27)

A) Exposición por inhalación

Los niveles urinarios normales de Cr en humanos se han reportado a un nivel medio de 0,4 µg/L. En entornos ocupacionales, las concentraciones urinarias de Cr son principalmente el reflejo de la cantidad soluble hexavalente recientemente absorbida. Los trabajadores expuestos principalmente a compuestos de Cr (VI) tenían concentraciones más altas de Cr en la orina que los trabajadores expuestos principalmente a compuestos

de Cr (III). La forma hexavalente del Cr no se detecta en la orina, lo que indica que el Cr (VI) se reduce rápidamente antes de la excreción. (27)

B) Exposición oral

Dada la baja absorción de compuestos de Cr por vía oral, la principal vía de eliminación después de la exposición oral es a través de las heces. Los niveles diarios de excreción urinaria de Cr fueron casi idénticos en hombres y mujeres (promedios de 0,17 y 0,20 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, 0,18 $\mu\text{g/L}$ combinados) que consumieron niveles dietéticos normales de Cr ($\pm 60 \mu\text{g}$ de Cr (III)/día). Cuando la ingesta de Cr se completó cinco veces con cloruro de cromo, la excreción urinaria también se quintuplicó. (27)

C) Exposición dérmica

La información con respecto a la excreción de Cr en humanos después de la exposición cutánea a compuestos de Cr es limitada. (27)

3.5. Genotoxicidad

Diversos estudios han evaluado la genotoxicidad de compuestos de Cr (VI). Los resultados de los estudios de exposición ocupacional en humanos, aunque algo comprometidos por exposiciones concomitantes a otros compuestos genotóxicos potenciales, proporcionan evidencia de roturas de cadenas de ADN inducidas por Cr (VI), aberraciones cromosómicas, mayor intercambio de cromátidas hermanas, síntesis de ADN no programada y enlaces cruzados ADN-proteína. Aunque la mayoría de los estudios de exposición ocupacional más antiguos dieron resultados negativos o ambiguos, estudios más recientes han identificado efectos cromosómicos en trabajadores expuestos. Los resultados de estudios de exposición ocupacional están respaldados por los resultados de estudios in vivo en animales, estudios in vitro en líneas celulares humanas, células de mamíferos, levaduras y bacterias, y estudios en sistemas libres de células. (29)

3.6. Carcinogenicidad

En virtud de las Directrices para la evaluación del riesgo de carcinógenos, el Cr (VI) "es probable que sea carcinogénico para los humanos" a través de la mutagénesis.

El Cr (VI) es absorbido fácilmente por las células a través de transportadores de sulfato, debido a la similitud estructural del Cr hexavalente con el sulfato tetraédrico y los aniones

fosfato. Una vez dentro de la célula, el Cr (VI) se somete rápidamente a una serie de reacciones de reducción para producir Cr pentavalente, tetravalente y finalmente termodinámicamente estable (III). En la célula existen muchas enzimas potenciales así como reductores celulares no enzimáticos capaces de reducir el Cr hexavalente. Estos reductores incluyen glutatión, ascorbato, cisteína, ácido lipoico, NADH, fructosa y ribosa. Después de esta reducción intracelular, pueden ocurrir varios mecanismos posibles que conducen a la mutagenicidad. El Cr (VI) por sí mismo no interactúa directamente con el ADN. Sin embargo, todos los productos de su reducción dentro de la célula (Cr pentavalente, tetravalente y trivalente) han demostrado ser reactivos al ADN. El Cr (VI) se reduce por el glutatión para producir radicales pentavalentes de Cr y tiol, que pueden reaccionar con otras moléculas de tiol para producir radicales superóxido. Tanto el Cr (V) como el Cr (III) pueden participar en las reacciones de Fenton, generando radicales hidroxilo. Todas estas especies pueden causar roturas de cadenas simples y dobles de ADN, modificaciones de bases y peroxidación de lípidos, que pueden provocar mutaciones si no se reparan adecuadamente. (27)

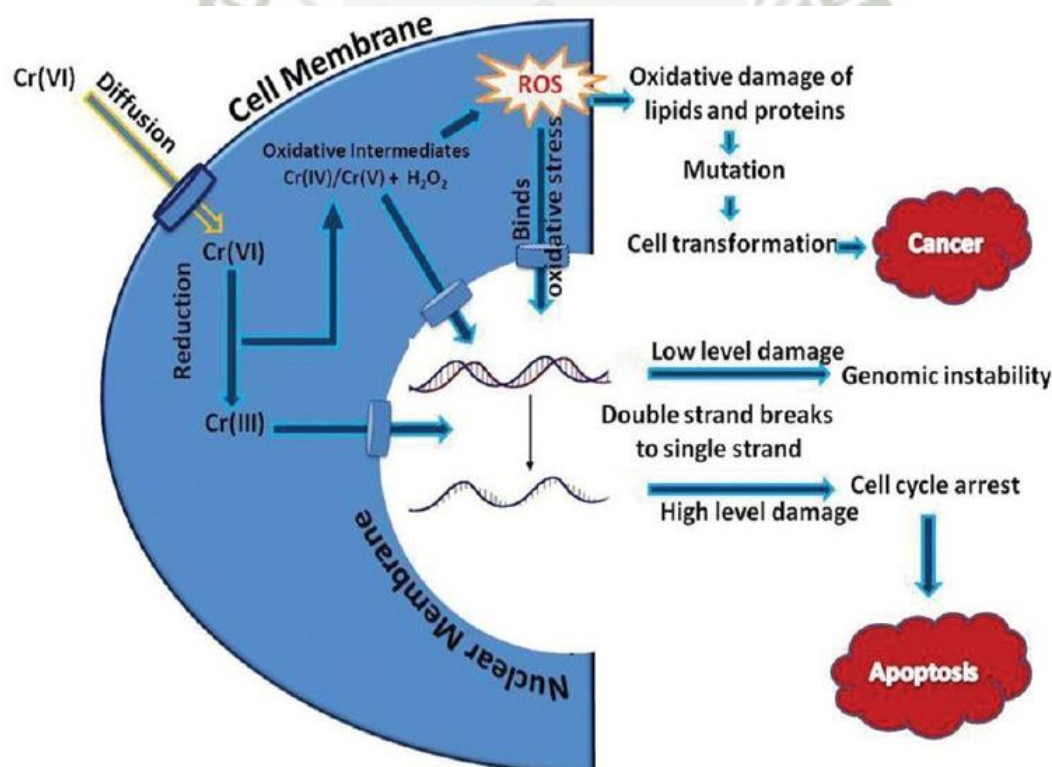


Figura 1. Toxicocinética del Cromo. (27)

El Cr (III) es el producto final de la reducción intracelular de Cr (VI). El Cr trivalente es capaz de interactuar directamente con el ADN, formando complejos de coordinación estables con ácidos nucleicos y péptidos. En particular, el Cr (III) es capaz de formar complejos ternarios con ADN y un reductor intracelular, tal como ascorbato, glutatión o cisteína, así como reticular ADN y proteínas, y formar enlaces cruzados entre ADN y ADN intracatenarios. Estos complejos de Cr-ADN, así como los enlaces cruzados de ADN-proteína y ADN-ADN, tienen la capacidad de causar roturas de cadenas simples y dobles de ADN, las cuales, si no se reparan adecuadamente, podrían conducir a la muerte celular, o si no se correlacionan correctamente podrían dar lugar a una mutación. Así, una vez dentro de la célula, el Cr hexavalente, mediante la reducción a sus formas pentavalente, tetravalente y trivalente, puede inducir una amplia gama de daños mutagénicos y genotóxicos, incluida la formación de aductos de ADN, ADN-proteína y enlaces cruzados ADN-ADN, mutaciones, rupturas de ADN de cadena simple y doble, sitios abásicos, bases de ADN oxidadas, aberraciones cromosómicas, intercambios de cromátidas hermanas y micronúcleos. (30)

4. BIOSORCIÓN

Los métodos para eliminar iones metálicos de una solución acuosa consisten principalmente en tecnologías físicas, químicas y biológicas. Las tecnologías convencionales, como la precipitación química, la coagulación con cal, la extracción con solvente, la filtración con membrana, la ósmosis inversa, el intercambio y la adsorción, se están utilizando para la eliminación de metales pesados de desechos acuosos. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas en la aplicación, éstos métodos tradicionales tienen ciertas desventajas (eliminación incompleta de metales, altos requerimientos de reactivos y energía, generación de lodos tóxicos u otros productos de desecho). La mayoría de estos métodos a menudo son ineficaces o caros, especialmente cuando la concentración de metales pesados es mayor (10-100 mg/L). El aumento de la conciencia ambiental y las restricciones legales que se imponen a la descarga de efluentes son factores importantes para el uso de tecnologías alternativas rentables. En los últimos años, la biomasa microbiana ha surgido como una opción para desarrollar procesos de tratamiento de aguas residuales, ya que son económicos y ecológicos. El proceso

alternativo es una biosorción que utiliza varios materiales naturales de origen biológico, como bacterias, hongos, levaduras, algas, etc. (31, 32)

La biosorción se puede definir como la capacidad de los materiales biológicos para acumular metales pesados a partir de soluciones acuosas a través de vías de absorción metabólicamente mediadas o fisicoquímicas. La biosorción, que es la capacidad de ciertos biomateriales para unir y concentrar metales pesados incluso desde las soluciones acuosas más diluidas, ofrece una alternativa técnicamente viable y económicamente atractiva. La "biosorción" se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas (o tipos de biomasa) para unir y concentrar iones seleccionados u otras moléculas de soluciones acuosas, por lo que se considera un método alternativo ideal para eliminar contaminantes de los efluentes. La biosorción es un proceso físico-químico que incluye mecanismos tales como absorción, adsorción, intercambio iónico, formación de complejos superficiales y precipitación. (31, 33)

El proceso de biosorción implica una fase sólida (sorbente o biosorbente, adsorbente, material biológico) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene una especie disuelta para ser sorbido (adsorbato, metal). Debido a la mayor afinidad del adsorbente por las especies de adsorbato, esta última es atraída y unida por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se establece el equilibrio entre la cantidad de especies de adsorbato unidas a un sólido y su porción restante en la solución. El grado de afinidad adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. (34)

4.1. Factores que influyen en la biosorción de metales

La biosorción es un proceso que depende de muchos factores que pueden afectarla. Algunos de ellos están relacionados con la biomasa y el metal y algunos otros están relacionados con las condiciones ambientales. Dentro de los factores que afectan el proceso de biosorción, los principales son:

4.1.1. Temperatura

En contraste con el proceso de bioacumulación, la eficiencia de biosorción permanece inalterada dentro del rango de 20 – 35 °C, aunque las temperaturas mayores a 50 °C, pueden aumentar la biosorción en algunos casos, pero estas altas temperaturas pueden

causar daño permanente a las células vivas microbianas y luego disminuir la captación de metales. Las reacciones de adsorción son generalmente exotérmicas y el grado de adsorción aumenta con la disminución de la temperatura. (35)

4.1.2. Acidez

El pH parece ser el parámetro más importante en los procesos de biosorción. La biosorción es similar a un proceso de intercambio iónico, es decir, la biomasa puede considerarse como un material de intercambio iónico natural que contiene principalmente grupos débilmente ácidos y básicos. Por lo tanto, el pH de la solución influye en la naturaleza de los sitios de unión de biomasa y la solubilidad del metal; afecta la química de la solución de los metales, la actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competencia de los iones metálicos. La biosorción de metales con frecuencia ha demostrado ser fuertemente dependiente del pH en casi todos los sistemas examinados, incluidas bacterias, cianobacterias, algas y hongos. En general, la absorción de metales pesados para la mayoría de los tipos de biomasa disminuye significativamente cuando el pH de las soluciones de metal disminuye de pH 6,0 a 2,5. La absorción de metal aumenta cuando el pH aumenta de 3,0 a 5,0. El valor óptimo del pH es muy importante para obtener una absorción de metal más alta, y esta capacidad disminuirá con un aumento adicional en el valor del pH. (31)

4.1.3. Características de la biomasa

La naturaleza de la biomasa o del producto derivado puede considerarse uno de los factores importantes, incluida la naturaleza de su aplicación, como: células suspendidas libremente, preparaciones inmovilizadas, biofilms vivos, etc. Tratamientos físicos como ebullición, secado, autoclave e interrupción mecánica. Todos afectarán las propiedades de unión, mientras que los tratamientos químicos como el tratamiento alcalino a menudo mejoran la capacidad de biosorción, especialmente evidente en algunos sistemas de hongos debido a la acetilación de la quitina para formar complejos de quitosano-glicano con afinidades metálicas más altas. El crecimiento y la nutrición en la biomasa y la edad también pueden influir en la biosorción debido a los cambios en el tamaño de las células, la composición de las paredes, la formación de productos extracelulares, etc. (31, 36)

4.1.4. Concentración de biomasa

La concentración de biomasa en solución afecta la captación específica. En una concentración de equilibrio dada, la biomasa adsorbe más iones metálicos a bajas densidades celulares que a altas densidades. Así que la interacción electrostática entre las células juega un papel importante en la absorción de metales. A una concentración de biomasa más baja, la absorción específica de metales se incrementa porque un aumento en la concentración de biosorbentes conduce a la interferencia entre los sitios de unión. La alta concentración de biomasa restringe el acceso de los iones metálicos a los sitios de unión. (37, 38)

4.1.5. Concentración inicial de ion metálico

La concentración inicial proporciona una fuerza motriz importante para superar todas las resistencias de transferencia de masa del metal entre las fases acuosa y sólida. El aumento de la cantidad de metal adsorbido por la biomasa se incrementará con la concentración inicial de metales. El porcentaje óptimo de eliminación de metal se puede tomar a una baja concentración inicial de metal. Por lo tanto, a una concentración dada de biomasa, la absorción de metal aumenta con el aumento en la concentración inicial. (39)

4.1.6. Relación del área de superficie a volumen

Puede ser importante para células o partículas individuales, así como para el área superficial disponible de biopelículas inmovilizadas. Además, la concentración de biomasa también puede afectar la eficiencia de biosorción con una reducción en la sorción por unidad de peso que ocurre con el aumento de la concentración de biomasa. (40)

4.1.7. Afinidad del metal al biosorbente

El pretratamiento físico o químico afecta la permeabilidad y las cargas superficiales de la biomasa y hace que los grupos de unión a metales sean accesibles para la unión. Puede manipularse pretratando la biomasa con álcalis, ácidos, detergentes y calor, lo que puede aumentar la cantidad de absorción de metales. (31)

4.2. Tipos de biomasa

Un gran número de tipos de biomasa han sido probados para su capacidad de fijación de metales en diversas condiciones, incluyendo productos agrícolas, como paja de arroz,

cáscaras de coco, residuos de café en polvo, hojas de plantas secas, lana, cáscaras de semillas de algodón, etc. Lodos de aguas residuales y células microbianas como bacterias, hongos, algas, levaduras y musgo de turba. Residuos industriales, como la biomasa de desecho de fermentación (*Saccharomyces cerevisiae*) y la industria alimentaria, y otros materiales de polisacáridos, etc. Estos biosorbentes pertenecen principalmente a las categorías de biomasa nativa. (41, 42)

Por otro lado la eliminación biológica incluye el uso de microorganismos (hongos, algas y bacterias), plantas (vivas o muertas) y biopolímeros, y puede proporcionar un medio adecuado para el tratamiento de metales pesados a partir de aguas residuales. En particular, algunos micelios de desecho están disponibles en grandes cantidades para la eliminación de metales pesados. (36, 43)

Microorganismos como bacterias, hongos, levaduras y algas son excelentes biosorbentes. Estos biosorbentes poseen propiedades secuestrantes de metales y se pueden usar para disminuir la concentración de iones de metales pesados en solución desde el nivel de mg/L a ppb. Puede secuestrar eficazmente iones metálicos disueltos de soluciones diluidas con alta eficiencia y rapidez, por lo tanto, es un candidato ideal para el tratamiento de aguas residuales complejas de alto volumen y baja concentración. (32, 43) La Tabla 1 muestra algunos ejemplos de tipos de biomasa nativa que se han usado para preparar biosorbentes.

4.3. Mecanismos de biosorción

La biosorción de metales se produce a través de varias interacciones, como la adsorción física, el intercambio iónico, la complejación, la precipitación y el atrapamiento en el espacio interior. (31, 44)

En el proceso de biosorción, se pueden usar dos tipos de células (vivas y muertas) así como también biomasa pretratada con químicos. Los mecanismos de absorción por los materiales vivos (bioacumulación) y la eliminación por los materiales muertos (biosorción) son completamente diferentes. (31)

Tabla 1. Tipos de biomasa nativa que se han utilizado para la preparación de biosorbentes. (31)

Categoría	Ejemplos
Bacteria	Bacterias Gram-positivas (<i>Bacillus sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i> , etc.). Bacterias Gram-negativas (<i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , etc.). y Cianobacterias (<i>Anabaena sp.</i> , <i>Synechocystis sp.</i> , etc.)
Hongos	Moldes (<i>Aspergillus sp.</i> , <i>Rhizopus sp.</i> , etc.) Setas (<i>Agaricus sp.</i> , <i>Trichaptum sp.</i> , etc.). y Levadura (<i>Saccharomyces sp.</i> , <i>Candida sp.</i> , etc.)
Algas	Microalgas (<i>Clorella sp.</i> , <i>Chlamydomonas sp.</i> , etc.) y Macroalgas (algas verdes (<i>Enteromorpha sp.</i> , <i>Codium sp.</i> , etc.), algas pardas (<i>Sargassum sp.</i> , <i>Ecklonia sp.</i> , etc., y algas rojas (<i>Geildium sp.</i> , <i>Porphyra sp.</i> , etc.))
Desechos industriales	Residuos de fermentación, desechos de alimentos y bebidas, lodos activados, lodo anaeróbico, etc.
Residuos agrícolas	Desechos de frutas y vegetales, paja de arroz, salvado de trigo, restos de soya, etc.
Residuos naturales	Residuos de plantas, aserrín, cortezas de árboles, malezas, etc.
Otros	Materiales de quitosano, materiales de celulosa, etc.

4.3.1. Biosorción de metales utilizando células vivas

En primer lugar, los iones metálicos se adsorben en la superficie de las células mediante la interacción entre el metal y los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la pared. Esto se refiere a la biosorción o captación pasiva.

En segundo lugar, debido a la biosorción activa o bioacumulación, los iones metálicos penetran en la membrana celular y entran en las células. El modo activo depende del metabolismo y está relacionado con el transporte y la deposición de metales.

La absorción intracelular de los iones metálicos se produce por el metabolismo celular utilizando solo células vivas, mientras que la sorción de superficie celular permite la interacción entre iones metálicos tóxicos y grupos funcionales tales como grupos carboxilato, hidroxilo, sulfato, fosfato y amino presentes en la superficie celular. (31)

4.3.2. Biosorción de metales usando células muertas

La eliminación de metales por células no vivas, las cuales están disponibles como desechos o subproductos, se realiza principalmente en modo pasivo, que es independiente

del metabolismo y procede rápidamente mediante una combinación de mecanismos de unión de metales tales como complejación, intercambio iónico, adsorción física, etc. Es un equilibrio dinámico de adsorción-desorción reversible y es independiente de la energía. El uso de biomasa muerta parece ser el preferido debido a la ausencia de toxicidad, ausencia de requisitos de nutrientes en la solución de alimentación y reutilización de biomasa regenerada. (31)

5. QUINUA

La quinua (*Chenopodium quinoa*) se cultiva en zonas áridas y semiáridas del ande peruano. Posee una gran adaptabilidad, tanto en altitud como en latitud, en el Perú se encuentra desde Tacna hasta Piura, y desde el nivel del mar hasta los 4 000 metros de altura. Por sus características nutricionales, contenido de proteínas, vitaminas y minerales, constituye una de las bases en la alimentación más importantes del poblador altoandino. Se usa ampliamente, tanto en la alimentación humana, como animal, empleándose las hojas y tallos tiernos como verdura de hojas, hasta la fase del inicio del panojamiento, luego se consumen las panojas tiernas en reemplazo de verduras de inflorescencia, y el grano maduro, directamente o procesado. Esta planta presenta una gran variabilidad y diversidad de formas. Se pueden clasificar sus variedades o ecotipos en 5 categorías básicas, según su adaptación a las características geográficas: quinuas del valle, del altiplano, de terrenos salinos, del nivel del mar y subtropicales. (45)



Figura 2. *Chenopodium quinoa* (Quinua). (46)

5.1. Composición química y valor nutricional

La quinua es uno de los pocos alimentos de origen vegetal que es nutricionalmente completo, es decir que presenta un adecuado balance de proteínas, carbohidratos y minerales, necesarios para la vida humana. La quinua también puede ser utilizada tanto en las dietas comunes como en la alimentación vegetariana, así como para dietas especiales de determinados consumidores como adultos mayores, niños, deportistas de alto rendimiento, diabéticos, celíacos y personas intolerantes a la lactosa. (45, 47) En la Tabla 2 se muestra la composición proximal del grano de quinua dentro de un amplio rango de variabilidad.

Tabla 2. Valores máximos y mínimos de la composición de quinua (g/100 g). (45)

Elemento	Máximo	Mínimo
Proteínas	11,0	21,3
Grasas	5,3	8,4
Carbohidratos	53,5	74,3
Fibra	2,1	4,9
Ceniza	3,0	3,6
Humedad (%)	9,4	13,4

El rango de contenido proteico va de 11 a 21,3 %, los carbohidratos varían de 53,5 a 74,3 %, la grasa varía del 5,3 a 8,4 %. Se encuentran apreciables cantidades de minerales, en especial potasio, fósforo y magnesio (Ver Tabla 3).

Los granos contienen entre 58 y 68 % de almidón y 5 % de azúcares. Los granos de almidón son muy pequeños, ya que contienen cerca del 20 % de amilosa, y gelatinizan entre 55 y 65 °C.

El valor biológico de los granos se debe a la calidad de la proteína, es decir a su contenido de aminoácidos. Se encuentran cantidades significativas de todos los aminoácidos esenciales, particularmente de lisina, triptófano y cistina (Ver Tabla 4).

La FAO señala que una proteína es biológicamente completa cuando contiene todos los aminoácidos esenciales en una cantidad igual o superior a la establecida para cada aminoácido en una proteína de referencia o patrón. Las proteínas que poseen uno o más aminoácidos limitantes, es decir que se encuentran en menor proporción que la establecida para la proteína patrón, se consideran biológicamente incompletas, debido a que no puede utilizarse totalmente. (45)

Tabla 3. Tabla de contenido de minerales en quinua. (45)

Minerales	mg/g materia seca
Fósforo	387,0
Potasio	697,0
Calcio	127,0
Magnesio	270,0
Sodio	11,5
Hierro	12,0
Cobre	3,7
Manganeso	7,5
Zinc	7,8

Tabla 4. Tabla de contenido de aminoácidos en g/100g de proteínas. (45)

Minerales	Quinua Rosada	Quinua Blanca	Quinua Blanca Dulce
Proteína	12,5	11,8	11,4
Fenilalanina	3,85	4,05	4,13
Triptófano	1,28	1,30	1,21
Metionina	1,98	2,20	2,17
Leucina	6,50	6,83	6,88
Isoleucina	6,91	7,05	6,88
Valina	3,05	3,38	4,13
Lisina	6,91	7,36	6,13
Treonina	4,50	4,51	4,52
Arginina	7,11	6,76	7,23
Histidina	2,85	2,82	3,46

5.2. Cosecha y post-cosecha

La cosecha tiene 5 etapas: Siega o corte, emparve o formación de arcos, trilla o separación de granos, venteo y limpieza y finalmente secado del grano. (45)

5.2.1. Siega

El momento adecuado es cuando las plantas llegan a la madurez que se reconoce cuando las hojas inferiores se vuelven amarillentas y empiezan a caer. Se utilizan hoces o segaderas. No es conveniente arrancar las plantas, pues al salir junto con las raíces, traen tierra, que puede mezclarse posteriormente con el grano, desmejorando su calidad. Esta labor se realiza cuando la planta ha alcanzado su madurez fisiológica, cuando los granos tienen alrededor de 30 % de humedad, para evitar pérdidas por desgrane. (Un indicador de madurez es cuando las hojas tienen un color amarillento). (45)

Es conveniente hacerlo en las primeras horas de la mañana, cuando los glomérulos presentan una consistencia húmeda, no así en horas de la tarde, ya que los granos con la fuerte radiación solar, se desprenden con facilidad, pudiendo caer al suelo. Las pérdidas por caídas de granos al suelo (excesiva madurez fisiológica) se estima entre 5 y 10 %. Las pérdidas producidas durante el transporte en acémilas están entre 1 y 5 %. (45)

5.2.2. Emparve

Consiste en la formación de arcos o parvas con la finalidad de evitar que se malogre la cosecha por condiciones climáticas (lluvias y granizadas), y en consecuencia se manche el grano.

En las parvas, las panojas se ordenan al centro, en forma de techo inclinado, y se cubren con paja, permaneciendo así hasta que los granos tengan la humedad adecuada para la siguiente etapa (12 – 15 %). El tiempo es de 7 a 15 días.

Las pérdidas en el emparvado se deben a la germinación del grano o por ataque de pájaros y/o roedores. Estas pérdidas se encuentran entre 5 y 10 %. (45)

5.2.3. Trilla

Antes de iniciarla, es importante tener en cuenta la humedad del grano, que no debe ser ni muy seco ni muy húmedo (12 – 15 %). Consiste en separar el grano de la planta. Se puede realizar de diversas maneras: Manualmente, empleando palos o haitanas, animales de carga, pisando con las ruedas de un tractor, etc.

Actualmente se está mecanizando esta etapa, empleándose trilladoras estacionarias, las que funcionan con la toma de fuerza de un tractor o con motor propio. En este caso es importante la regulación del cilindro de la máquina. Mediante este proceso, se desprenden los perigonios de las semillas y la paja, obteniéndose una mezcla de broza y semillas. Las pérdidas ocasionadas en el trillado son alrededor de 5 a 8 %. (45)

5.2.4. Vento y limpieza

Cuando la trilla se ha realizado a mano, se requiere del vento para separar las semillas de tallos y otras impurezas. Cuando se utiliza una trilladora, las operaciones de vento y limpieza se realizan en forma simultánea.

El proceso de separación o limpieza empleando corrientes de aire se basa en el hecho de que la semilla tiene mayor peso que las impurezas, quedando en la parte más baja por su mayor densidad.

La separación se realiza en dos etapas. En la segunda, se procede a separar la semilla de la paja muy pequeña para ensacar sólo las semillas. Las pérdidas ocasionadas se encuentran entre 13 y 15 %. (45)

5.2.5. Secado

Es conveniente secar los granos hasta alcanzar la humedad comercial (12 – 14 %), ya que si contiene mucha humedad se pueden originar fermentaciones que desmejoran la calidad del producto. El método de secado puede ser natural o artificial. (45)

5.2.5.1. Secado natural

El secado natural se lleva a cabo extendiendo los granos en capas finas y exponiéndolos a la acción del aire (al sol o a la sombra), por un tiempo no mayor a 15 días. Para que el secado sea eficaz, la humedad relativa del aire no debería ser mayor de 70 %, y los granos deberían ser removidos frecuentemente para una exposición uniforme. Pese a los inconvenientes que acarrea (secado insuficiente o lento, daño por acción de agentes atmosféricos, animales y microorganismos), el secado natural se recomienda en los siguientes casos:

- Cuando las condiciones atmosféricas son propicias para un secado en un lapso relativamente corto.
- Cuando las cantidades que se procesan son pequeñas.
- Cuando la organización de la producción y las condiciones socio-económicas no justifican la inversión en una instalación para secado artificial. (45)

5.2.5.2. Secado artificial

El secado artificial es necesario cuando se trabaja en condiciones atmosféricas desfavorables (zonas lluviosas o con alta humedad relativa), o cuando el proceso productivo exige el manejo de grandes cantidades de grano en un tiempo relativamente corto. El método consiste en someter a los granos a la acción de una corriente de aire, previamente calentado. Existen dos tipos de secadores artificiales:

- Secadores estáticos o discontinuos, que son relativamente baratos, pero pueden procesar sólo cantidades pequeñas de grano.
- Secadores continuos, de gran capacidad de secado, de alto costo y que requieren de una infraestructura más compleja, que se justifica sólo para grandes centros de producción o almacenes que trabajen con cantidades muy grandes. (45)

5.3. Uso de subproductos de quinua

5.3.1. Polvillo con saponina

Es el producto obtenido en el descascarado por fricción de la quinua perlada. Se usa en la fabricación de jarabe de frutas, cerveza, crema de afeitar, etc. (45)

5.3.2. Polvillo sin saponina y granos partidos

El polvillo sin saponina es el producto resultante del pulido del grano de quinua descascarada y los granos partidos se obtienen durante el proceso de la quinua perlada. Ambos subproductos se utilizan en la alimentación de ganado y aves de corral. (45)

5.3.3. Hojas

La época oportuna para la utilización de las hojas de quinua en la alimentación humana es poco antes del inicio de la floración, que puede ocurrir entre los 60 y 80 días después de la germinación. El consumo de la hoja de quinua es conocido en la región andina del Perú y Bolivia y su utilización reemplazaría el de las hojas de espinaca, especie a la cual es muy afín botánicamente. (45)

5.3.4. Tallos

El estudio químico del tallo comprende generalmente tanto el tallo en sí como las hojas secas, los tallos secundarios, los pedúnculos y el rastrojo de la trilla del ganado, cuyo conjunto se denomina broza o “quiri” (quechua) y el residuo del grano “jipi” (quechua).

En la Tabla 5 se observa el análisis bromatológico de la broza y el jipi. Los mayores componentes de la broza son fibra y extracto no nitrogenado. (45)

Tabla 5. Análisis proximal de broza y jipi de quinua. (45)

Nutrimento	Broza	Jipi
Materia seca	92,37	90,0
Proteína, g/100 g MS	7,53	10,7
Grasa, g/100 g MS	1,59	-
Fibra, g/100 g MS	42,90	-
Cenizas, g/100 g MS	11,41	9,9
Extracto no nitrogenado g/100 g MS	36,57	-

*MS: Materia Seca

6. ESPECTROFOTOMETRÍA

La espectrofotometría es la medida cuantitativa de la reflexión o transmisión de una sustancia en función de la longitud de onda, basándose en la absorción de la luz que posee dicha sustancia utilizando la ley de la Lambert y Beer. La medición espectrofotométrica es la herramienta analítica más popular en el campo del análisis de una variedad de compuestos tanto en mezclas simples como en mezclas complejas. (48, 49)

6.1. Ley de Lambert y Beer

Es la relación lineal entre absorbancia y concentración de una especie absorbente. Se hace incidir un haz de luz sobre una muestra, la proporción de la luz absorbida depende de la cantidad de moléculas con las que interactúe.

Cuando se tiene una muestra coloreada y está razonablemente concentrada, tendrá una absorbancia muy alta porque hay muchas moléculas para interactuar con la luz. Por otro lado si la solución está increíblemente diluida la absorbancia va a ser muy baja.

La ley general de Lambert y Beer suele escribirse como:

$$A = a(\lambda) * b * c$$

Donde: “A” es la absorbancia medida, “a (λ)” es un coeficiente de absorptividad dependiente de la longitud de onda, “b” es la longitud de la trayectoria y “c” es la concentración del analito.

Cuando se trabaja en unidades de concentración de molaridad, la ley de Lambert y Beer se escribe como:

$$A = \epsilon * b * c$$

Donde: “ ϵ ” es el coeficiente de absorptividad molar dependiente de la longitud de onda con unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Los datos se reportan frecuentemente en porcentaje de transmisión ($I/I_0 * 100$) o en absorbancia [$A = \log (I/I_0)$]. Este último es particularmente conveniente.

A veces el coeficiente de extinción se da en otras unidades; por ejemplo:

$$A = E1\% * b * c$$

Donde: La concentración C es en gramo por 100 mL de solución. Esto es útil cuando el peso molecular del soluto es desconocido o incierto. (50, 51)

6.2. Espectrofotómetro

Un espectrofotómetro es un instrumento que mide la cantidad de fotones (la intensidad de la luz) absorbida por la muestra líquida después de pasar un haz de luz a través de la solución.

Espectrofotómetro UV-visible utiliza luz sobre el rango de ultravioleta (185 – 400 nm) y rango visible (400 – 700 nm) de espectro de radiación electromagnética.

El espectrofotómetro de infrarrojo utiliza luz en el espectro de infrarrojos, en un rango de 700 a 15000 nm del espectro de radiación electromagnética.

En la espectrofotometría del visible, la absorción o la transmisión de una sustancia se pueden determinar por el color observado.

La instrumentación básica de todos los espectrofotómetros consta de 7 partes: fuente de luz, colimador, monocromador, selector de longitud de onda, contenedor de muestra, detector y dispositivo digital (Ver Figura 3).

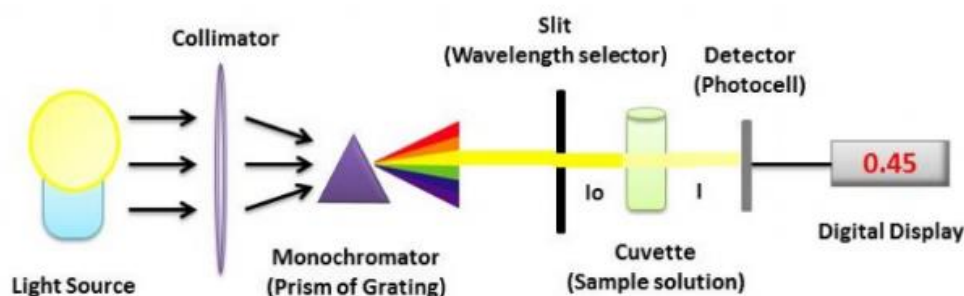


Figura 3. Partes de un espectrofotómetro. (52)

El funcionamiento del espectrofotómetro básicamente empieza cuando la fuente de luz blanca de un bulbo se enfoca en un colimador haciéndolo pasar a través de una ranura fina hacia el monocromador, el cual divide el haz de luz blanca en sus colores componentes, los diferentes colores en los que se divide tienen una longitud de onda diferente. Posteriormente se encuentra una segunda hendidura fina que es el selector de longitud de onda, el cual selecciona sólo un color de luz. La luz pasa a través de un recipiente que contiene la muestra líquida en el interior. Un detector de luz mide la cantidad de luz que se transmite a través de la muestra, y lo compara con la cantidad de luz emitida por la fuente, la diferencia entre estos valores da una medida de la cantidad de luz absorbida a través de la muestra, es decir, la absorbancia (A) o densidad óptica (OD). La absorbancia varía con la longitud de onda, por lo que las medidas de este tipo siempre especifican la longitud de onda de la luz que se brilló a través de la muestra. Para finalmente ser traducida la información con la ayuda de un software y se obtienen el resultados en un dispositivo digital. (52, 53)

6.2.1. Fuentes de luz.

Para la fuente de luz se utilizan materiales que pueden excitarse a estados de alta energía por una descarga eléctrica de alta tensión o también por calentamiento eléctrico, sirven como excelentes fuentes de energía radiante.

Las propiedades deseables de una fuente de luz son las siguientes: brillo a través de una amplia gama de longitudes de onda, estabilidad en el tiempo, larga vida útil y bajo costo. Aunque no hay fuentes de luz que tengan todas estas propiedades, las fuentes de luz más utilizadas actualmente son las lámparas halógenas, utilizadas para las regiones visible e infrarroja cercana y las lámparas de deuterio utilizadas para la región ultravioleta. Por otro lado a veces también se utilizan las lámparas de xenón. (53, 54)

A. Lámpara halógena

Es también conocida como lámpara de tungsteno o de cuarzo, el intervalo de longitud de onda está en la región de luz visible, de 320 nm a 1100 nm. Si un equipo posee sólo una lámpara halógena, significa que el instrumento sólo puede medir la luz visible. La vida útil general de la lámpara halógena es de aproximadamente 2000 horas, o más. (53, 54)

B. Lámpara Deuterio

La lámpara de deuterio o lámpara D2, tiene un rango de longitud de onda que va de 190 a 370 nm. Debido a su comportamiento a altas temperaturas, el vidrio no es adecuado, por lo que requiere cuarzo, MgF_2 , etc. Su tiempo de vida es de aproximadamente 1000 horas.

Para que un espectrofotómetro abarque las regiones UV/Vis, se necesita una lámpara de deuterio con lámparas halógenas, para cubrir toda la longitud de onda UV y luz visible. (53, 54)

C. Lámpara de xenón

La lámpara de xenón ofrece una fuente de luz de alta energía, y puede alcanzar un estado estable en un corto período de tiempo. Cubre toda la gama de longitudes de onda UV/vis, de 190 a 1100 nm. La luz de xenón parpadea en una frecuencia de 80 Hz, por lo que el tiempo de vida es más largo que la lámpara de deuterio o halógena. Sin embargo, el costo de una lámpara de xenón es mucho mayor. (54)

D. Lámpara led

La lámpara LED puede producir una sola longitud de onda de luz, por lo tanto, no requiere un monocromador. Su vida útil es muy larga, tiene poca variación en el ancho de banda, y es estable, además es una fuente de luz de bajo costo. (54)

6.2.2. **Lente condensador (colimador)**

El colimador óptico que consiste en un tubo que tiene un lente convexa en un extremo y una abertura ajustable en el otro, el lente recibe toda la luz emitida por la fuente de luz y la hace pasar a través de la abertura hacia el monocromador o prisma.

6.2.3. **Selectores de longitud de onda**

Los selectores de longitud de onda son de 2 tipos, filtros o monocromadores: (52)

A. Filtros:

Existen diferentes tipos de filtros, los de interferencia y cuñas de interferencia, son los que se basan en la interferencia óptica (adición de ondas destructivas) para proporcionar bandas estrechas de radiación, donde el espesor de la capa dieléctrica

determina la longitud de onda de la radiación transmitida. Por otro lado tenemos a los filtros de absorción, que son de vidrio coloreado o de un tinte que absorbe la longitud de onda que queremos rechazar, donde los anchos de banda son extremadamente grandes (30 a 250 nm). La combinación de dos filtros de absorción de diferentes λ_{max} puede producir un filtro de paso de banda.

B. Monocromador:

El monocromador, también conocido como prisma o rejillas de difracción son elementos dispersivos típicos. Un monocromador resuelve la radiación policromática en sus longitudes de onda individuales y aísla estas longitudes de onda en bandas muy estrechas. Para la región visible, los prismas están hechos de vidrio y para la región UV, de cuarzo o de sílice. Los prismas solían ser utilizados comúnmente como elementos dispersivos en los espectrómetros, pero recientemente, las rejillas de difracción se han convertido en el tipo de elemento dispersivo más utilizado. Las redes de difracción utilizadas en los espectrofotómetros tienen aproximadamente 2.000 ranuras paralelas por milímetro cortadas a intervalos iguales. En comparación con los prismas, las rejillas son superiores ya que producen resoluciones del espectro para toda la gama de longitudes de onda. (53)

6.2.4. Contenedores de muestra

Los contenedores de muestras son cubetas ópticamente transparentes de vidrio, plástico, cuarzo o sílice. El plástico y el vidrio no se pueden utilizar para mediciones de luz en la región UV, ya que absorben luz UV por debajo de 310 nm.

Por otro lado el sílice y el cuarzo se pueden utilizar tanto para medidas de luz UV y luz visible, ya que no absorben la luz UV. Puesto que el cuarzo absorbe luz por debajo de 190 nm, pueden usarse cubetas de fluoruro de litio que transmiten radiaciones hasta 110 nm. Las cubetas estándar están hechas de cuarzo y tienen una trayectoria óptica de 1 cm y contienen de 1 a 3 mL de solución, además existen las minicubetas, que tienen una capacidad de 0,3 – 0,5 mL. (52, 53)

6.2.5. Dispositivos de detección

Es el último elemento en el espectrofotómetro, la mayoría de los detectores dependen del efecto fotoeléctrico. La corriente es entonces proporcional a la intensidad de la luz y por lo tanto una medida de la misma. Los requisitos importantes para un detector incluyen: alta sensibilidad para permitir la detección de bajos niveles de energía radiante, tiempo de respuesta corto, estabilidad a largo plazo, una señal eléctrica que se amplifica fácilmente para un aparato de lectura típico.

Los fotomultiplicadores y los fotodiodos de silicio son detectores típicos utilizados con espectrofotómetros para las regiones UV y visible. (52, 53)

A. Fotomultiplicador:

Es un detector que utiliza el hecho de que los fotoelectrones son descargados de una superficie fotoeléctrica cuando se somete a luz (efecto fotoeléctrico externo). Los fotoelectrones emitidos desde la superficie fotoeléctrica causan repetidamente emisión de electrones secundarios en dinodos dispuestos secuencialmente, produciendo en última instancia una salida grande para una intensidad de luz relativamente pequeña. La característica más importante de un fotomultiplicador es que alcanza un nivel significativamente alto de sensibilidad que no se puede obtener con otros sensores ópticos. Las características de sensibilidad espectral de un fotomultiplicador están determinadas principalmente por el material de la superficie fotoeléctrica. (53)

B. Fotodiodo de silicio

Es un detector que utiliza el hecho de que las propiedades eléctricas de un detector cambian cuando se expone a la luz (el efecto fotoeléctrico interno). En comparación con los fotomultiplicadores, los fotodiodos de silicio ofrecen ventajas tales como bajo coste, poca localización de sensibilidad en la superficie receptora de luz y el hecho de que no se requiere una fuente de alimentación especial. Incluso respecto a la sensibilidad, si la intensidad de la luz es relativamente grande, pueden obtener datos fotométricos que no sean inferiores a los obtenidos con fotomultiplicadores. (53)

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

1. MATERIALES

1.1. Reactivos químicos

- Dicromato de potasio, grado P.A, marca Merck.
- Ácido clorhídrico, grado P.A. marca Merck.
- Hidróxido de sodio, grado P.A. marca Merck.
- 1,5-Difenilcarbazida, grado P.A. marca Merck.
- Agua destilada.

1.2. Instrumentos

- Purificador de agua EASYpure°II, Marca Barnstead
- Bomba de vacío, Marca Merck Millipore.
- Estufa, Marca Memmert.
- pHmetro, Marca MetrOhm.
- Balanza analítica, Marca Ohaus, Modelo PA214
- Mortero
- Equipo de jarras
- Espectrofotómetro Cary 60 UV-VIS, Marca Agilent Technologies

- Tamices A.S.T.M. de N° 16, 20, 40, 60, 100 y 200.
- Micropipeta, Marca Gilson de 2 a 20 μ L.
- Micropipeta, Marca Eppendorf de 20 a 200 μ L y de 100 a 1000 μ L.

1.3. Software

- Statgraphics Centurion XVI, 2010 StatPoint, Technologies, Inc.
- Microsoft Office Excel Professional Plus 2013.

2. METODOLOGÍA

La metodología del presente trabajo se desarrolló en el laboratorio H-202 de la Universidad Católica de Santa María.

2.1. Procesamiento del material biosorbente

Se utilizó como material biosorbente la inflorescencia de la quinua obtenida directamente de los residuos de agricultores de la región de Chucuito - Puno. Se pesaron 20 g del material, el cual fue lavado 3 veces con agua destilada, se llevó a estufa a 60 °C por 4 horas para luego ser trituradas en mortero.

2.2. Análisis granulométrico

Posteriormente, luego de triturar el material biosorbente, se realizó el análisis del mismo, para lo cual se hizo un análisis granulométrico, utilizando 6 diferentes tamices A.S.T.M. N° 16, 20, 40, 60, 100 y 200, apilados de menor a mayor tamaño como se observa en la Figura 4. Se colocó el material procesado sobre la malla superior y se tamizó por los diferentes tamices, sacudiéndolo durante 5 minutos aproximadamente, para de ésta manera poder separarlos por su tamaño, en cada espacio entre malla y malla se fue quedando el material, el cual tenían un rango de tamaño. Luego de las fracciones obtenidas, se eligieron las fracciones que se iban a utilizar posteriormente según el diseño experimental realizado. (55)

2.3. Pretratamiento de la muestra

Una vez que se procesó el material biosorbente, se realizó un pretratamiento básico y ácido, con NaOH y HCl respectivamente. Para ambos casos se agregó 100 mL de una solución 0,1 N por cada gramo de biosorbente a tratar. (56)



Figura 4. Tamices usados en el análisis granulométrico.

2.3.1. Tratamiento básico

En un beaker se añadió 500 mL de NaOH 0,1 N y se agregó 5 g de material biosorbente, ésta solución se dejó en contacto a temperatura ambiente por 24 horas, transcurrido ese tiempo se filtró la solución al vacío para luego ser lavado con agua destilada hasta que el pH sea neutro, a continuación se secó en una estufa a 60 °C por 4 horas.

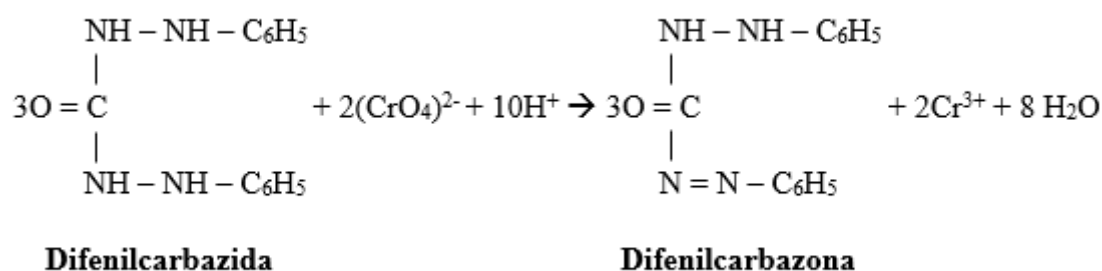
2.3.2. Tratamiento ácido

En un beaker se añadió 500 mL de HCl 0,1 N y se agregó 5 g de material biosorbente, ésta solución se dejó en contacto a temperatura ambiente por 24 horas, transcurrido ese tiempo se filtró la solución al vacío para luego ser lavado con agua destilada hasta que el pH sea neutro, a continuación se secó en una estufa a 60 °C por 4 horas.

2.4. Validación del método espectrofotométrico

Para realizar la validación del método espectrofotométrico con Difenilcarbazida, se utilizó el espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis, para ello se preparó una solución patrón de Cr (VI) a una concentración de 1000 mg/L con Dicromato de potasio, secado previamente a 110 °C durante 2 horas, en agua destilada, a partir de ésta solución patrón se realizaron los siguientes experimentos. (57)

En primer lugar se realizó un barrido espectrofotométrico en un rango de 200 a 800 nm de una solución de Cr (VI) a una concentración de 10 mg/L, ésta solución fue preparada a partir de una solución patrón de 500 mg/L, siguiendo el método de la 1,5-Difenilcarbazida que consiste en una concentración conocida de Cr (VI) (en éste caso 1 mL), 500 µL de HCl 0,5 N y 250 µL de Difenilcarbazida, para una fiola de 5mL, la cual se enrasó con agua destilada. (57) La ecuación de la reacción entre Cr (VI) y Difenilcarbazida se muestra a continuación.



2.4.1. Linealidad

Se prepararon 5 soluciones de Cr (VI) en un rango de concentraciones de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg/L, a partir de una solución stock de 500 mg/L. Se realizaron 3 repeticiones, y se encontró la ecuación de regresión y el coeficiente de determinación (R^2).

2.4.2. Precisión – Repetibilidad

Se leyeron 3 concentraciones conocidas, en éste caso 0,2; 0,4 y 0,6 mg/L, las cuales se realizaron por triplicado. Se determinó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

2.4.3. Exactitud

Se eligieron 3 muestras de concentraciones conocidas, las cuales fueron leídas en el equipo por triplicado y se determinaron sus concentraciones; posteriormente se les adicionó una solución patrón de 2 mg/L, se leyó la concentración final y se evaluó el porcentaje de recuperación, mediante la ecuación 1 (Eq. 1).

Eq. 1

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{Y - Xi}{Xa} * 100$$

Donde: Y: Concentración de la muestra + patrón, Xi: Concentración inicial de la muestra, Xa: Concentración del patrón añadido.

2.4.4. Límite de detección

Utilizando la linealidad, se determinó la concentración detectable más baja de la solución estándar, se analizaron seis blancos. Además, se realizó la correlación lineal de las concentraciones más bajas analizadas con la desviación estándar correspondiente, para de ésta manera poder obtener los dos interceptos que se van a usar eq. 2 para obtener el LD.

Eq. 2

$$LD = \frac{Ybl + 3DSbl}{m} * \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Donde: LD: Límite de detección, Ybl: Intercepción con el eje “y” (Gráfico de calibración), DSbl: Intercepción con eje “y” (Desviación estándar), m: Pendiente de la curva, n: Número de datos.

2.4.5. Límite de cuantificación

El límite de cuantificación es la concentración cuantificable más baja de la solución estándar que se puede determinar con precisión y exactitud, para ello se analizaron seis concentraciones por triplicado, a partir de los datos obtenidos por la linealidad. Además, se realizó la correlación lineal de las concentraciones más bajas analizadas con la desviación estándar correspondiente, para de ésta manera poder obtener los dos interceptos que se van a usar en la eq 3 para obtener el LC.

Eq. 3

$$LC = \frac{Ybl + 10DSbl}{m} * \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Donde: *LC*: Límite de cuantificación, *Ybl*: Intercepción con el eje “y” (Gráfico de calibración), *DSbl*: Intercepción con eje “y” (Desviación estándar), *m*: Pendiente de la curva, *n*: Número de datos.

2.5. Estudios cinéticos en lotes

Los estudios de equilibrio en lotes se llevaron a cabo con el equipo de jarras del laboratorio H-202 como se observa en la Figura 5, usando una solución de Cr (VI) 100 mg/L, ajustada a un pH de 2 con HCl 1 M. Se agregó 50 mL de la solución en un beaker, al cual se añadió una cantidad del biosorbente. Éste se dejó en contacto con agitación constante a 180 rpm, se evaluó el tiempo de contacto, la dosis adsorbente y el pretratamiento más adecuado para la remoción del metal empleado para este trabajo. Se retiraron alícuotas de 50 µL cada 30 minutos. La concentración de Cr (VI) de las muestras se determinó con el método de 1,5-Difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm.

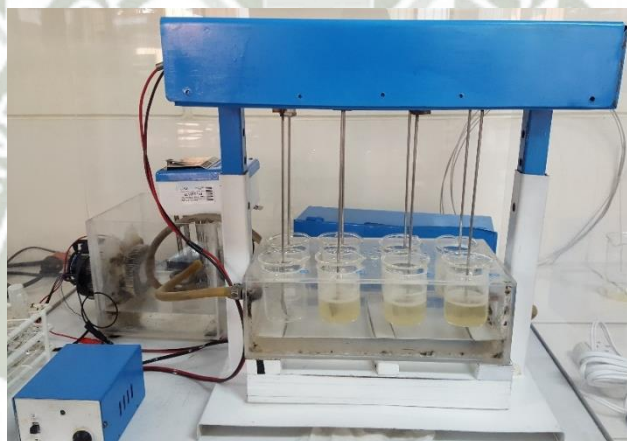


Figura 5. Equipo de jarras

Los resultados obtenidos se expresan en porcentaje de remoción, % R (eq. 3) y capacidad de adsorción en el equilibrio, *q_e* (mg/g), (eq 4). (58)

Eq. 4

$$\% R = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

Donde: *C_i* es la concentración inicial y *C_f* es la concentración final de Cr (VI) en mg/L.

Eq. 5

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

Donde: C_i y C_f son la concentración inicial y final de Cr (VI) en mg/L, respectivamente; q_e es la capacidad de adsorción de equilibrio (mg/g); V es el volumen de la solución (L); y W es la masa del biosorbente (g).

2.5.1. Efecto del tiempo de contacto

Para observar el efecto del tiempo de contacto de la solución de Cr (VI) con el material biosorbente, se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.4 de éste capítulo, para ello se agitaron soluciones de Cr (VI) a una concentración de 100 mg/L con 0,5 g de material biosorbente a una temperatura de 25 ± 1 °C.

2.5.2. Efecto de la dosis adsorbente

Se estudió el efecto de cambiar la dosis adsorbente sobre la velocidad de adsorción de Cr (VI) siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4 de éste capítulo, variando la concentración del adsorbente de 0,5 a 1 g, que se añadió a beakers que contenían una concentración inicial fija (100 mg /L) de solución de Cr (VI) a una temperatura de 25 ± 1 °C.

2.5.3. Efecto del pretratamiento del material biosorbente

Para estudiar el efecto del pretratamiento del material biosorbente, se utilizó el material tratado en la sección 2.3 de éste capítulo, para ello se usaron 50 mL de solución de Cr (VI) con una concentración inicial de 100 mg/L, con los 2 pretratamientos, básico y ácido, para ambos casos se utilizaron 0,5 g del material. Todos los ensayos se realizaron a temperatura de 25 ± 1 °C y siguiendo la metodología descrita en la sección 2.4 de éste capítulo. (56)

2.6. Ensayos de biosorción

Los experimentos se llevaron a cabo aplicando el diseño experimental factorial mediante el software Statgraphics Centurion XVI, 2010 StatPoint, Technologies, Inc, del cual se obtuvo la matriz del diseño experimental multinivel (Ver Anexo I). La adsorción cinética de soluciones de Cr (VI) se llevó a cabo añadiendo 0,5 g del material biosorbente con pretratamiento ácido y sin pretratamiento a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI), que fueron 50, 100 y 150 mg/L, a distintas temperaturas (20, 30, 40 °C) y con distintas fracciones de tamaño de partícula (850 – 425, 425 – 250, 250 – 150 μ m).

Las muestras acuosas se tomaron a los 120 minutos, y se midieron las concentraciones de Cr (VI). Todos los experimentos se llevaron a pH 2.

2.7. Análisis estadístico

2.7.1. Diseño experimental

Se realizó empleando un diseño factorial, primero se hizo un cribado, donde se evaluaron cuatro factores de interés, dos continuos (cuantitativos) y dos categóricos (cualitativos), que fueron Concentración inicial, Temperatura y Pretratamiento, Tamaño de partícula respectivamente, desarrollándose de ésta manera un diseño factorial multinivel (Ver Tabla 6) dónde se establece un valor máximo (1) y otro mínimo (-1) para el caso de los factores cuantitativos, los cuales son llamados variables cuando forman parte del diseño factorial. En el caso de los factores cualitativos se toman en cuenta todas las posibilidades.

Tabla 6. Niveles de variables para el diseño factorial multinivel.

Variables		Niveles		
		-1	0	1
X1	Concentración, mg/L	50	100	150
X2	Temperatura, °C	20	30	40
X3	Pretratamiento	Sin Tratamiento	-	Con Tratamiento
X4	Tamaño de partícula, µm	850 – 425	425 - 250	250 - 150

Una vez que se determinaron las variables y los niveles de los mismo, se determinó el número de ensayos a realizar utilizando el factorial 2^k para las variables cuantitativas y multiplicando la cantidad de las cualitativas (todas las combinaciones posibles).

Al optar trabajar con un diseño factorial, se evita realizar un gran número de ensayos (todas las combinaciones posibles y cada una de ellas por triplicado), además se agregaron puntos centrales (0) por duplicado al resultado del factorial 2^k . El número de ensayos totales fueron de 36, como se puede observar en la matriz del diseño experimental multinivel (Ver Anexos I).

El número de ensayos se calculó reemplazando los valores fijados para las variables ya definidas en la eq 6.

Eq 6.

$$N^{\circ} \text{ ensayos} = (2^k + a) \cdot b \cdot c$$

Donde: “k” es el número de variables numéricas (2), “a” es la cantidad de puntos centrales (2), “b” y “c” es la cantidad de niveles para cada una de las variables cualitativas (2 y 3).

2.7.2. Optimización de la biosorción

Luego de realizar los 36 ensayos que se plantearon producto del diseño experimental, éstos se evaluaron según el software, de donde se llegó a conocer cuáles son las variables que más influyen en el proceso, entonces se procedió a optimizar el proceso con el mismo software. Los datos se procesaron estadísticamente mediante la metodología de superficie respuesta.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Procesamiento del material biosorbente

Luego de procesar la muestra siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1 del capítulo III, se observó que en el primer lavado con agua destilada se desprendieron la mayor cantidad de impurezas del material, debido a que la coloración del agua de lavado fue ligeramente café, en el segundo lavado se observó una coloración más clara del agua, casi transparente y al cabo de los 3 lavados el agua fue transparente en su totalidad. Por otro lado en el producto final luego del secado y triturado no se observaron cambios aparentes en la coloración del material con respecto al inicial antes de realizar los lavados, además tampoco hubo un cambio en la textura, solo un menor tamaño producto de la trituración. (Ver Figura 6)



Figura 6. Material biosorbente procesado.

2. Análisis granulométrico

El material biosorbente procesado fue tamizado por 6 mallas, el cual fue pasando de acuerdo a su tamaño por las diferentes mallas, siendo las partículas más grandes las que si iban quedando en las mallas superiores y las más pequeñas las que iban atravesando hasta llegar al fondo, las diferentes fracciones que se quedaron en los espacios entre malla y malla, fueron pesados. Los datos fueron procesados para conocer el porcentaje de material atrapado entre cada espacio, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados del análisis granulométrico.

N° Malla	Tamaño de partícula, μm	Peso del material, g	%
> 16	> 1180	0,96	4,91
20 – 16	1180 – 850	6,95	35,75
40 – 20	850 – 425	6,46	33,21
60 – 40	425 – 250	1,60	8,22
100 – 60	250 – 150	1,13	5,79
200 – 100	150 – 75	1,87	9,61
< 200	< 75	0,49	2,51

Posteriormente con los resultados obtenidos se realizó el análisis granulométrico de las diferentes fracciones del material biosorbente como se observa en la Figura 7, las partículas se separaron en 7 fracciones siendo las más grandes mayores a 1180 μm y las más pequeñas menores a 75 μm ; se calculó el porcentaje de biomasa que se queda retenido entre los tamices de la misma manera que lo hizo Reddy, K, (59) donde se encontró que el tamaño de partícula con mayor cantidad de material biosorbente (6,95 g) fue en el rango de 1180 a 850 μm , ya que representa el 35,75 % del total, seguido del rango de 850 a 425 μm , donde se obtuvo 6,46 g; entre estos 2 rangos se obtuvo la mayor cantidad de material biosorbente total. En tercer lugar se obtuvo 1,87 g en el rango de 150 a 75 μm , en cuarto lugar se obtuvo 1,60 g en el rango de 425 a 250 μm , en quinto lugar se obtuvo 1,13 g en el rango de 250 a 150 μm . Para el desarrollo de este estudio se escogieron los 3 rangos de tamaños centrales para realizar los ensayos de biosorción, es decir los rangos de 850 – 425, 425 – 250 y 250 – 150 μm ; debido a que por encima de 850 μm fueron partículas muy grandes y debajo de 150 μm partículas muy finas, por lo que es mucho más difícil trabajar con ellas.

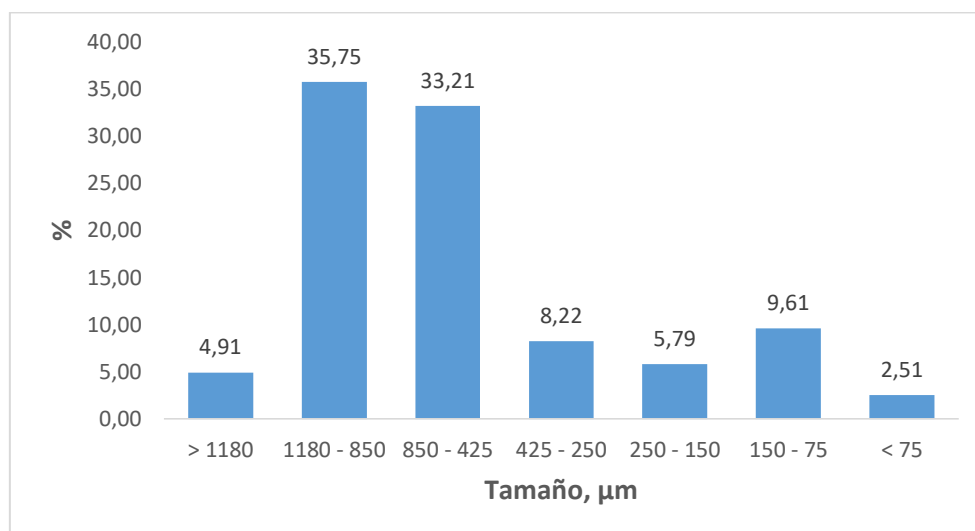


Figura 7. Análisis granulométrico del material biosorbente.

Luego de realizar el análisis granulométrico del material biosorbente, se realizó un histograma de frecuencias acumuladas con los datos de la Tabla 8, donde f_i es la frecuencia de cada clase, el cual se obtiene extrayendo el primer valor del porcentaje en éste caso 4,91 y sumando el siguiente valor que es 35,75, a la suma de éstos dos se le suma el siguiente valor del porcentaje el cual es 33,21, se procede de ésta manera, realizando sumas cruzadas hasta llegar a un valor de 100. El histograma de frecuencias acumuladas sirve para tener una vista general de la distribución de la muestra, respecto al porcentaje de material biosorbente que se encuentra en los diferentes rangos de tamaño de partícula del mismo. (Ver Figura 8)

Tabla 8. Datos de frecuencias acumuladas.

Tamaño de partícula, μm	%	f_i
> 1180	4,91	4,91
1180 – 850	35,75	40,66
850 – 425	33,21	73,86
425 – 250	8,22	82,09
250 – 150	5,79	87,88
150 – 75	9,61	97,49
< 75	2,51	100,00

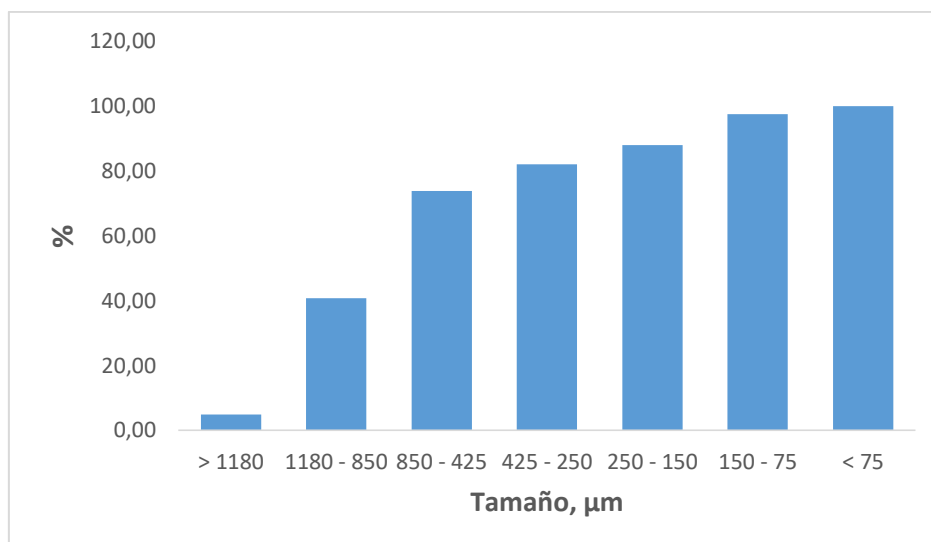


Figura 8. Histograma de frecuencias acumuladas.

Como se observa en la Figura 8, el histograma de frecuencias acumuladas cumple con la característica principal de éste tipo de diagramas, en el cual se ve un aumento proporcional de la población.

3. Pretratamiento de la muestra

3.1. Tratamiento básico

Para el pretratamiento básico, se observó que al momento de colocar el NaOH sobre el material, éste inmediatamente cambio de color a un tono amarillo claro, como se observa en la Figura 9a, luego de las 24 horas no se observa ningún cambio, ya que éste mantiene su coloración amarillas. Posterior al secado el material biosorbente permaneció con su coloración amarillenta, el cual se observa en la Figura 9b, el resto de características organolépticas se mantuvieron iguales.

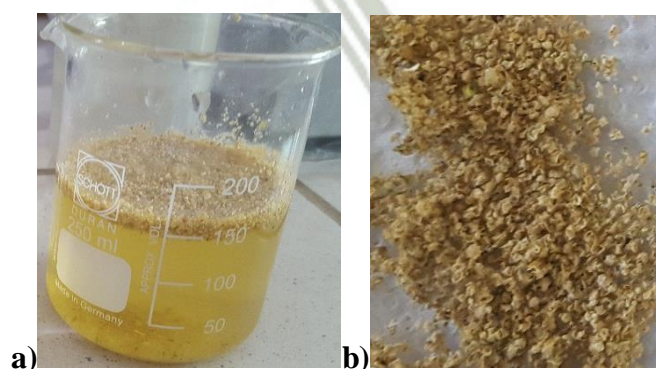


Figura 9. Tratamiento básico del material biosorbente.

3.2. Tratamiento ácido

Para el pretratamiento ácido, se observó que al momento de colocar el HCl sobre el material, éste se volvió ligeramente turbio, como se observa en la Figura 10a, sin embargo no hubo un cambio de coloración intenso, luego de las 24 horas no se observa ningún cambio con respecto a la solución inicial. Luego del secado del material biosorbente, el único cambio aparente en el material, fue de su tonalidad ligeramente más oscura con respecto al material inicial, el cual se observa en la Figura 10b, el resto de características organolépticas se mantuvieron de la misma manera.

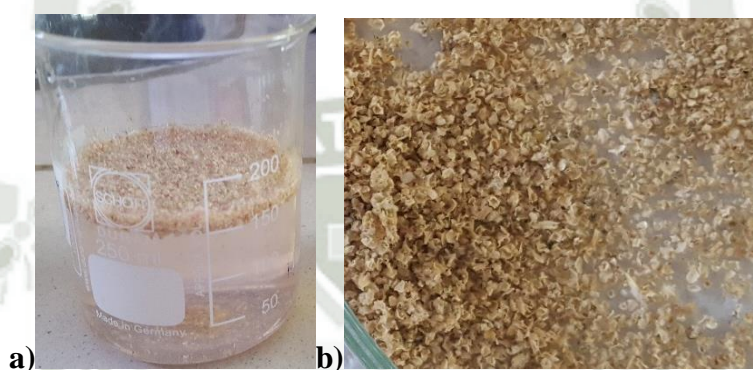


Figura 10. Tratamiento ácido del material biosorbente.

3. Validación del método espectrofotométrico

Se realizó el barrido espectrofotométrico a partir de la solución de 10 mg/L y se obtuvo un pico bien pronunciado a una longitud de onda de 540 nm como se aprecia en la Figura 11, por lo que se decidió trabajar con esta longitud de onda en los ensayos posteriores, esta longitud de onda es usada para el método de la 1,5-Difenilcarbazida, debido a su coloración violeta, la cual puede ser observada en un rango de aproximadamente 530 a 550 nm, tal como lo describen diferentes autores. (6, 60, 61)

4.1. Linealidad

Mediante la linealidad podemos obtener resultados dentro de un rango determinado que varíen de manera lineal o directamente proporcional a los cambios de la concentración del analito, mediante una regresión lineal. En la Tabla 9 se observa el rango de concentraciones propuesto, con la absorbancia promedio de las mismas y su respectiva desviación estándar, la desviación estándar promedio fue de 0,0022.

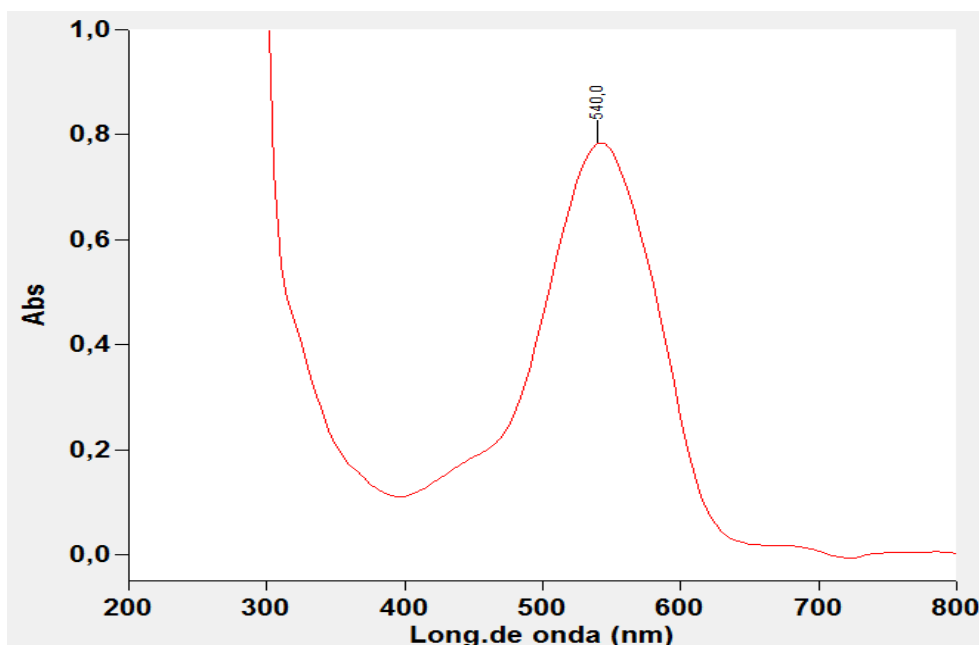


Figura 11. Barrido espectral de Cr (VI) con Difenilcarbazona.

Tabla 9. Determinación de linealidad del método.

Concentración, mg/L	Absorbancia Promedio	σ	CV
0	0	0,0000	-
0,2	0,1526	0,0018	1,1890
0,4	0,3101	0,0020	0,6338
0,6	0,4691	0,0024	0,5174
0,8	0,6220	0,0017	0,2663
1,0	0,7722	0,0066	0,8502

La forma de determinar la linealidad del método es realizando un gráfico de calibración de la concentración versus la absorbancia, tal como se observa en la Figura 12. Donde se obtuvo la ecuación de lineal (eq 7):

Eq. 7

$$y = 0,7754x - 0,00004$$

Donde: y: absorbancia, x: concentración

Mediante dicha ecuación podemos trabajar nuestros datos reemplazando el valor de absorbancia en “y” y de ésta manera obtener el valor de “x” que es la concentración.

En la Figura 12 también se observa que nuestros datos son lineales, debido a que se obtiene un coeficiente de correlación R^2 de 0,9999, que según la AOAC, (62) el R^2 aceptable por encima de 0,99. Por lo tanto nuestros datos son lineales.

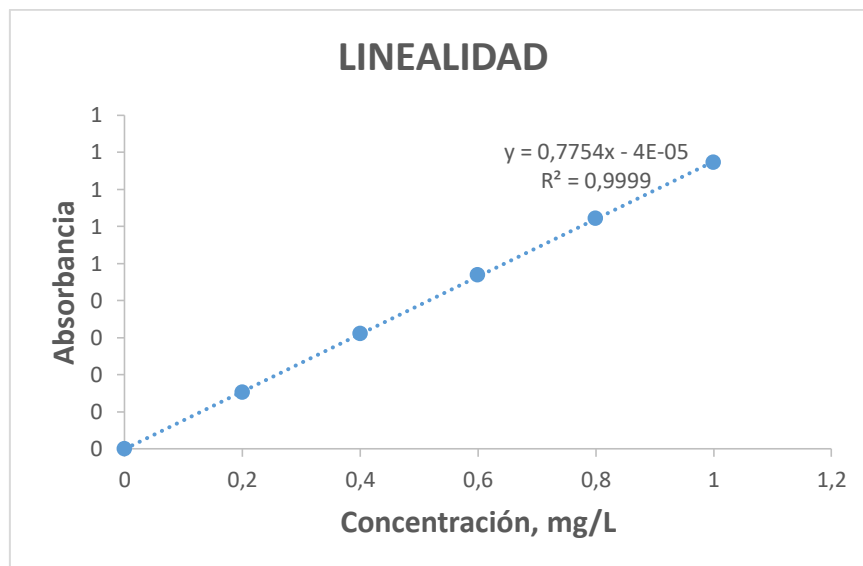


Figura 12. Gráfica de linealidad.

4.2. Precisión – Repetibilidad

Con los resultados de precisión y repetibilidad se observa la proximidad de la cantidad de analito, en este caso Cr (VI), que es medido por triplicado bajo las mismas condiciones de trabajo y el mismo instrumento, para realizar ésta medición se obtuvieron los datos de la Tabla 10, como se observa a continuación. Donde se ve que la desviación estándar para todos los casos es muy baja, al igual que el coeficiente de variación (CV).

Tabla 10. Determinación de la Precisión – Repetibilidad del método.

Concentración teórica, mg/L	Absorbancia	Concentración, mg/L	Σ	CV
0,4	0,3124	0,4029	0,0025	0,6362
	0,3091	0,3987		
	0,3089	0,3984		
0,6	0,4684	0,6041	0,0031	0,5144
	0,4671	0,6025		
	0,4718	0,6085		
0,8	0,6236	0,8043	0,0021	0,2662
	0,6203	0,8000		
	0,6222	0,8025		

Según la AOAC, (62) el coeficiente de variación (CV) debe ser menor a 8 %, como se observa en la Tabla 10, el CV para todos los casos son mucho menores al valor dado por la AOAC, por lo que podemos decir que nuestros datos son precisos y repetibles.

4.3. Exactitud

Se entiende por exactitud al grado de cercanía que existe entre el valor real y el valor medido de las muestras, para determinar la exactitud se debe hallar el porcentaje de recuperación (% *R*), los resultados obtenidos se observan en la Tabla 11.

Tabla 11. Determinación de la exactitud del método.

Muestra		Muestra + Estándar (2 mg/L)		% <i>R</i>	% <i>R</i> promedio
Absorbancia	Concentración, mg/L	Absorbancia	Concentración, mg/L		
0,1609	0,2076	1,7105	2,2060	99,92	100,31
0,1602	0,2067	1,7204	2,2188	100,61	
0,1596	0,2059	1,7165	2,2137	100,39	
0,3115	0,4018	1,8634	2,4032	100,07	100,09
0,3144	0,4055	1,8603	2,3992	99,68	
0,3013	0,3886	1,8599	2,3987	100,50	
0,4719	0,6086	1,9975	2,5761	98,38	99,37
0,4628	0,5969	2,0121	2,5950	99,90	
0,4648	0,5995	2,0132	2,5964	99,85	

Los porcentajes de recuperación para la concentración teórica fue de 0,2 mg/L fue de 100,31 %; para la de 0,4 mg/L fue de 100,09 % y para la de 0,6 mg/L fue de 99,37 %. En todos los casos se observa que el porcentaje de recuperación se encuentran alrededor del 100%, según la AOAC, (62) el porcentaje de recuperación aceptable está en un rango de 75 – 120 %, por lo que nuestros datos cumplen con esta norma y podemos decir que son exactos.

4.4. Límite de detección

Con el límite de detección podemos encontrar la concentración más baja que se puede detectar o medio con significación estadística mediante el procedimiento analítico estudiado. Luego de aplicar la eq. 2 se obtuvo que el límite de detección para determinar Cr (VI) mediante el método de la Difenilcarbazida fue de 0,0115 mg/L.

4.5. Límite de cuantificación

El límite de cuantificación nos muestra la cantidad más pequeña, es decir la menor concentración que es posible ser leído mediante el procedimiento analítico utilizado. Luego de aplicar la eq. 3 se obtuvo que el límite de cuantificación para determinar Cr (VI) mediante el método de la Difenilcarbazida por espectrofotometría fue de 0,0385 mg/L.

5. Estudios cinéticos en lotes

5.1. Efecto del tiempo de contacto

El tiempo de equilibrio juega un papel muy trascendental durante la adsorción de contaminantes de aguas residuales, ya que da a conocer en qué tiempo el material se satura y ya no continúa removiendo el metal. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es un parámetro importante para predecir la eficiencia y viabilidad de un adsorbente cuando se utiliza para el control de la contaminación del agua. Para el efecto del tiempo de contacto se estudió el porcentaje de remoción de Cr (VI) mediante el material biosorbente en función del tiempo, para determinar el punto de equilibrio, como se muestra en la Figura 13. Se observa que se encontró el equilibrio de adsorción de los iones de Cr (VI) con el biosorbente a los 120 minutos, similares resultados se observaron en el trabajo realizado por *Singh, K* (6) para la remoción de Cr (VI) con salvado de trigo, donde el tiempo de equilibrio fue a los 110 minutos. A partir de los 120 minutos no aumento ni disminuyó significativamente el porcentaje de biosorción, es decir se llegó a su máxima fase exponencial y comenzó la fase de latencia, para corroborar que se llegó al equilibrio se continuó hasta los 240 min.

5.2. Efecto de la dosis adsorbente

La dosis adsorbente es un parámetro importante porque determina la capacidad de biosorción del material para una concentración inicial dada del adsorbato. Si bien es cierto con el aumento de la concentración de adsorbente, se consigue mayor área superficial y por lo tanto existen mayor cantidad de sitios de adsorción, esto no garantiza un mayor porcentaje de remoción del metal. Como se muestra en la Figura 14, la eficiencia de captación de iones de Cr (VI) fue ligeramente mayor para 1 g con respecto a 0,5 g, tal como menciona *Qaiser, S* (63) que el porcentaje de remoción incrementa cuando hay un

aumento de la dosis biosorbente. Sin embargo, el porcentaje de remoción tanto para 0,5 y 1 g de material biosorbente no tuvo gran diferencia, debido a que con 0,5 g de material a los 120 minutos se obtuvo una remoción total de 54,3 % y con 1 g de material se obtuvo una remoción del 53,2 %, siendo la diferencia de 1,1 %, por lo tanto, al no ser significativa la diferencia entre ambas cantidades de material se decidió trabajar con 0,5 g de adsorbente en los estudios posteriores sobre Cr (VI). De ésta manera la utilización del material biosorbente será menor y con la misma eficiencia que utilizar una mayor cantidad de material.

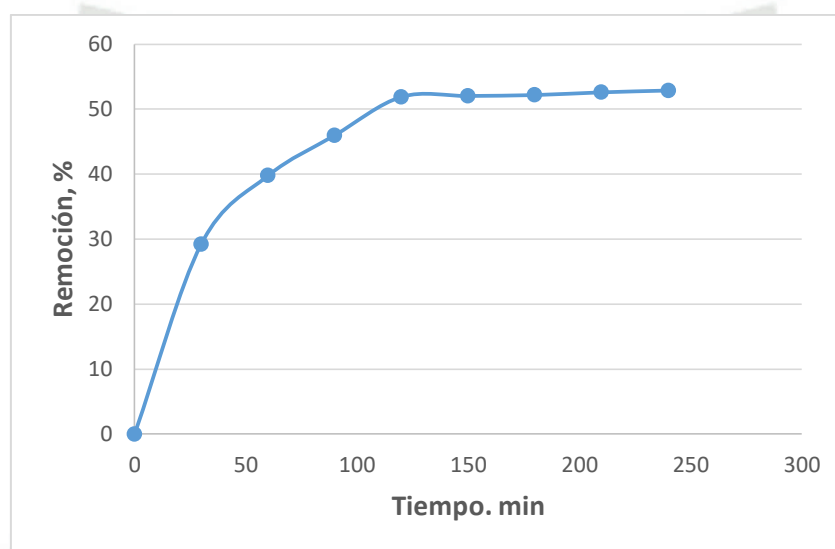


Figura 13. Efecto del tiempo de contacto.

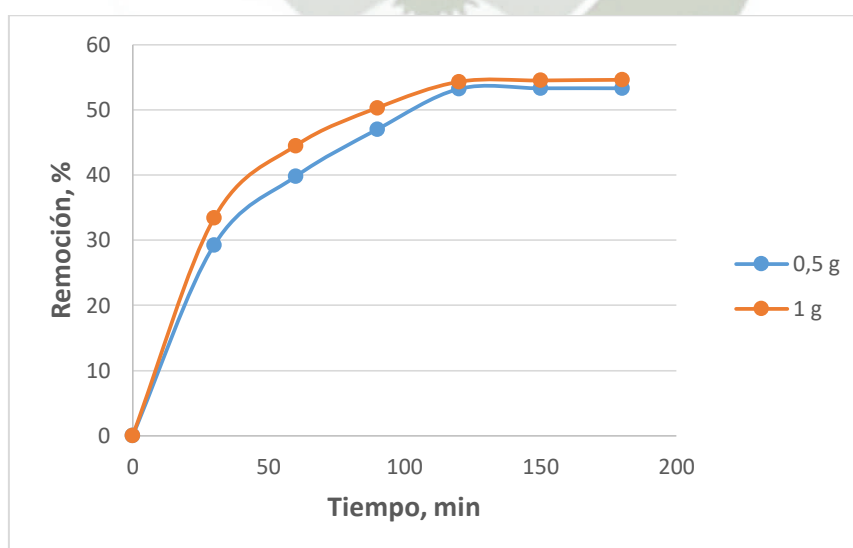


Figura 14. Efecto de la dosis adsorbente.

5.3. Efecto del pretratamiento del material biosorbente

Como se describió en la sección 2.3 del capítulo III, se realizaron 2 pretratamientos al material biosorbente lavado, secado y triturado, el pretratamiento ácido se realizó con HCl y el básico se realizó con NaOH. En la Figura 15, se observa que se obtuvo un mejor porcentaje de remoción con el tratamiento ácido, esto se debe a que como reportan diferentes estudios (64, 65) la quinua posee grupos aminos los cuales están cargados positivamente y al interactuar con el cromato el cual está cargado negativamente, éstos se atraen y por lo tanto al tratar el material biosorbente con HCl éste funciona mejor y se obtiene una mayor remoción. Por lo tanto para este estudio se decidió realizar los ensayos con el material tratado con HCl y compararlo con el material sin tratar.

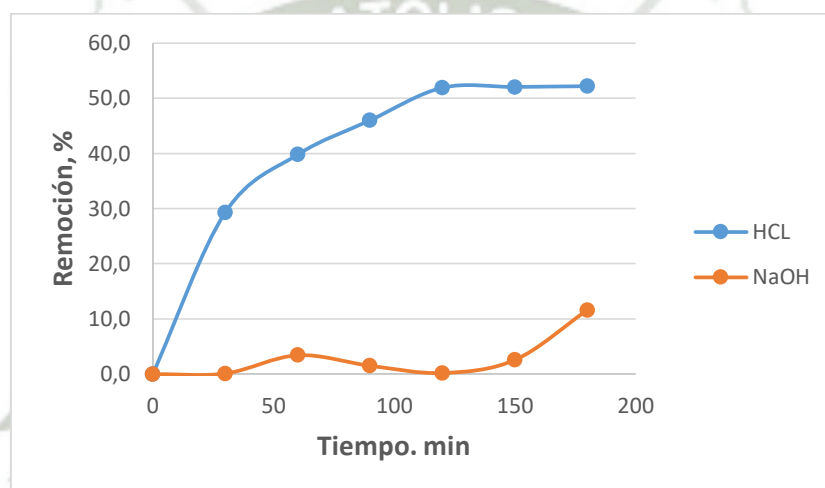


Figura 15. Efecto del pretratamiento del material biosorbente.

6. Ensayos de biosorción

Luego de establecer los parámetros óptimos como el tiempo de contacto, dosis adsorbente y pretratamiento, se realizaron los 36 experimentos que dieron como resultado de la aplicación el diseño experimental factorial multinivel, los resultados obtenidos a partir de la matriz del diseño experimental se observan en el Anexo II.

Se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de Cr (VI) con pretratamiento ácido del material biosorbente, tamaño de partícula entre 450 – 250 μm , concentración inicial de Cr (VI) de 100 mg/L y con una temperatura de 20 °C. El mayor porcentaje de remoción fue de 55,42 %; también se obtuvo la mayor capacidad de adsorción con 2,1 mg/g. De manera similar Pehlivan E *et al.* (66) con la cáscara de nuez, avellana y almendra; por

otro lado con la espiga de arroz Gupta S *et al.* (67) obtuvieron una mayor capacidad de adsorción de 3,15 mg/g pero con un tiempo de equilibrio muy superior igual a 48 horas.

Obtener el mayor porcentaje de remoción en un experimento no implica que el mismo tenga la mejor capacidad de adsorción en este caso de Cr (VI); por lo que se alcanzó la mayor capacidad de adsorción en el ensayo realizado con pretratamiento del material biosorbente, con un tamaño de partícula de 425 – 250 μm , a una temperatura de 20°C y con una concentración de 50 mg/L de Cr (VI). Se logró 6,24 mg/g de adsorción como se observa en la Tabla del anexo II, con un porcentaje de remoción de 42,28 %; resultados similares se observaron con los residuos de girasol (68) donde obtuvieron una $q_e = 7,9$ mg/g. Anandkumar J y Mandal B (69) obtuvieron 17,27 mg/g de q_e con la fruta de bael a un pH 2, pero con un tiempo de equilibrio de 540 minutos.

7. Análisis estadístico

7.1. Diseño experimental

En la matriz experimental desarrollada producto del diseño experimental (Ver Anexo I) se contemplaron los niveles para cada una de las variables; luego de obtener la matriz, ésta se desarrolló para obtener los valores experimentales de las respuestas, éstos resultados se analizaron, permitiendo identificar los factores y las interacciones significativas para el sistema, así como también la región de interés en la cual se realizó la optimización respectiva.

Se realizó un análisis de varianza para la remoción de Cr (VI) como se observa en la Tabla 8, donde se identificaron que los factores principales, es decir los que más afectan a la biosorción son el pretratamiento y la concentración inicial, así como también la interacción Concentración inicial-Pretratamiento (AC) y Pretratamiento-Tamaño de partícula (CD), tal como se muestra en la Tabla 12 y Figura 16. Debido a que el valor-P en todos los casos es menor que 5,0%, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0%. Se identificó además un valor de R-cuadrado de 87,7 % y un R-cuadrado ajustado de 84,6 %, con un error estándar de 5,2 y un error medio absoluto (MAE) de 3,8, el cual representa el valor promedio de los residuos. Para el caso del R-cuadrado, tomamos en cuenta el R-cuadrado ajustado, ya que éste aumenta a

medida que el sistema sea más específico, a diferencia del R- cuadrado que incrementa de acuerdo al aumento del número de variables en el sistema.

Como se observaba variable que más influyó en el proceso de biosorción fue la de pretratamiento, de igual manera que en el trabajo realizado por Martín-Lara *et al.* (70) en el cual obtuvo mayor biosorción de Plomo (II) utilizando endocarpio de aceituna como material biosorbente, cuando se le realiza un tratamiento ya sea ácido o básico en comparación con el material biosorbente sin tratar.

Tabla 12. Análisis de Varianza para la remoción de Cr (VI).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración inicial	1097,82	1	1097,82	40,30	0,0000
B:Temperatura	8,9304	1	8,9304	0,33	0,5715
C:Pretratamiento	3394,42	1	3394,42	124,60	0,0000
D:Tamaño de partícula	0,254204	1	0,254204	0,01	0,9237
AC	121,5	1	121,5	4,46	0,0438
AD	13,7085	1	13,7085	0,50	0,4840
CD	806,78	1	806,78	29,61	0,0000
Error total	762,808	28	27,2432		
Total (corr.)	6206,23	35			

Por otro lado podemos decir que las variables que menos influyeron en el proceso fueron la temperatura y el tamaño de partícula, así como también la interacción entre la Concentración inicial-Tamaño de partícula (CD).

En el diagrama de Pareto (Ver Figura 16) se observa en qué medida afectó cada una de las variables y la interacción entre ellas al sistema de biosorción con el que se trabajó. Las variables se muestran de color plomo, mientras que las interacciones entre ellas de color azul. La línea azul divide las variables más influyentes de las menos influyentes, las variables que se encuentran a la derecha son las que más influyen en el proceso, mientras que las que se encuentran a la izquierda son las que menos influyen.

En primer lugar la variable que más influyó en el proceso fue la del pretratamiento del material biosorbente, seguido de la concentración inicial y finalmente la interacción entre el pretratamiento-tamaño de partícula (CD); como se observa la interacción entre la concentración inicial-tamaño de partícula (AC) se encuentra en la línea azul, y no la

sobrepasa significativamente por lo que no la incluimos como una variable muy influyente.

Dentro de las variables menos influyentes en el proceso se encuentran la interacción entre Concentración inicial-tamaño de partícula, la temperatura y el tamaño de partícula como tal. Saikaew W. et al (71) en su trabajo “Cadmium ion removal using biosorbents derived from fruit peel wastes” encontró de la misma manera que la variable menos influyente fue el tamaño de la partícula.

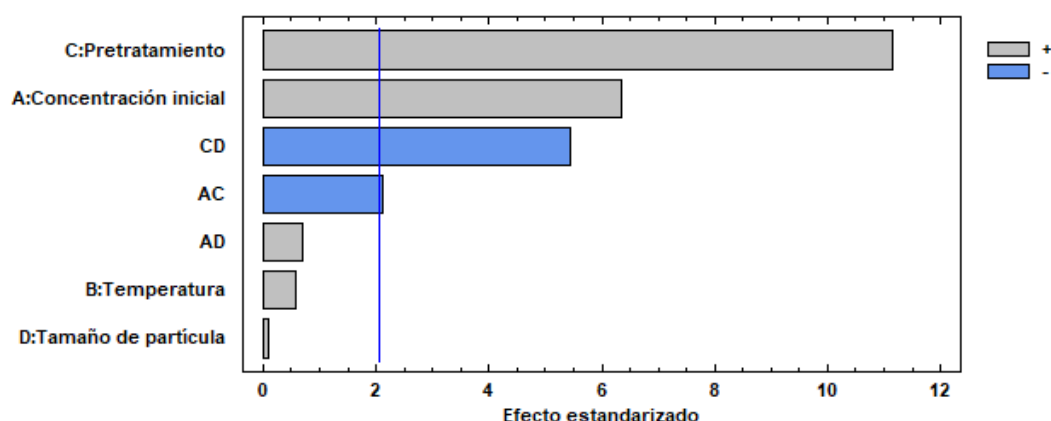


Figura 16. Diagrama de Pareto Estandarizado para remoción.

Luego de evaluar el diagrama de Pareto, se evaluaron los efectos principales en el proceso de biosorción de las cuatro variables (Ver Figura 17), donde se muestra una tendencia positiva para la concentración inicial y el pretratamiento, dicho de otra manera habrá mayor biosorción al aumentar la concentración inicial y al realizar un pretratamiento al material biosorbente. En el caso de la temperatura también se observa una ligera tendencia positiva, la cual no es muy notoria, para el tamaño de partícula vemos que no tiene influencia en la remoción, es decir el tamaño de la partícula es independiente del proceso de biosorción.

En cuanto a la temperatura vemos que Kaiser S. *et al.* (63) para el caso del cromo (VI) a medida que aumenta la temperatura, también aumenta a biosorción, pero éste aumento no es exponencial, sino más bien gradual.

Una vez evaluados los efectos principales en el proceso de biosorción, se procedió a evaluar las interacciones de las variables para el Cr (VI), como se observa en la Figura 18. La interacción entre la concentración inicial-pretratamiento (AC) se observa que no

hay ningún tipo de interacción, ya que las líneas están alejadas, en el caso de la interacción entre la concentración inicial-tamaño de partícula (AD) vemos que las líneas se entrecruzan pero que casi se sobreponen una sobre la otra, por lo tanto la relación de estas 2 variables no afectan el proceso de biosorción.

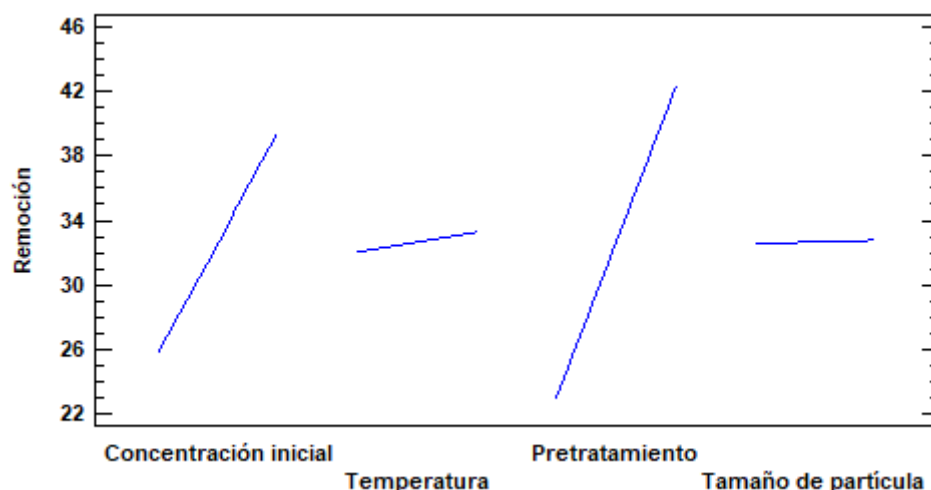


Figura 17. Efectos principales en la biosorción de Cr (VI).

Para el caso de la interacción pretratamiento-tamaño de partícula (CD) se observa que si hay interacción. El pretratamiento (C) corresponde al eje X, siendo -1 el material no tratado y 1 el material tratado con HCl. El tamaño de partícula (D) corresponde a las líneas azules, la negativa (-) es la de menor tamaño es decir 250 – 150 μm y la línea azul positiva (+) corresponde a las partículas de mayor tamaño 850 – 425 μm . De la interacción CD de la Figura 18, se deduce que al usar las partículas de menor tamaño (250 – 150 μm) se obtiene una mayor biosorción con las partículas tratadas con respecto a las no tratadas, observándose un aumento del porcentaje de remoción que va desde 18 a 48 %, es decir aumenta la remoción en un 30 % aproximadamente; por otro lado si se usan las partículas de mayor tamaño (850 – 425 μm) de igual manera que en el anterior caso hay una mayor remoción con el pretratamiento de la muestra a diferencia de las partículas que no fueron tratadas, en este caso la remoción aumenta de 28 a 35 %, es decir solo aumenta un 7 % aproximadamente.

Por lo expuesto anteriormente se infiere que para la interacción pretratamiento-tamaño de partícula (CD), habrá una mayor remoción trabajando con el material biosorbente tratado y con un menor tamaño de partícula, en este caso de 250 – 150 μm .

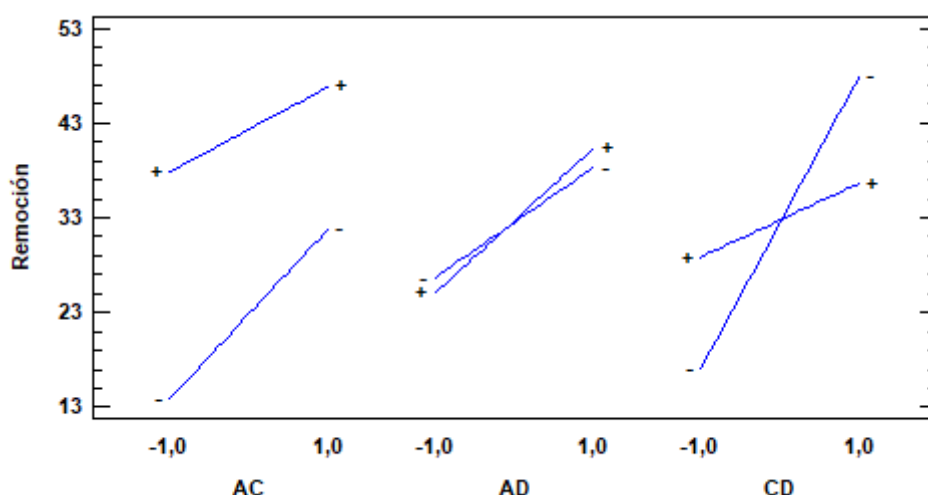


Figura 18. Interacciones para Cr (VI).

7.2. Optimización de la biosorción

Luego de realizar el análisis de nuestros datos con el diseño experimental propuesto, se procedió a la optimización de los mismos. En la Tabla 13 se observa los valores más óptimos por variable o factor. En el caso de la concentración inicial, temperatura y pretratamiento se observa que los valores óptimos son los más altos, es decir 150 mg/L, 40°C y material biosorbente con pretratamiento; en cuanto al tamaño de partícula ocurre lo contrario, es decir que el valor más óptimo es el menor (250 – 150 μ m).

Tabla 13. Valores óptimos por factor.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Concentración inicial	-1,0	1,0	1,0
Temperatura	-1,0	1,0	1,0
Pretratamiento	-1,0	1,0	1,0
Tamaño de partícula	-1,0	1,0	-1,0

Con los resultados que se obtuvo, conociendo los valores óptimos para cada factor, se realizaron las gráficas de respuesta como se aprecia en la Figura 19. La gráfica de superficie de respuesta estimada nos muestra todos los puntos que están contenidos en el espacio. Según la tendencia de la concentración inicial se observa que a mayor concentración existe una mayor remoción alcanzando un 57 %, confirmando que la temperatura al ser más elevada tiene una mayor remoción pero no es significativa.

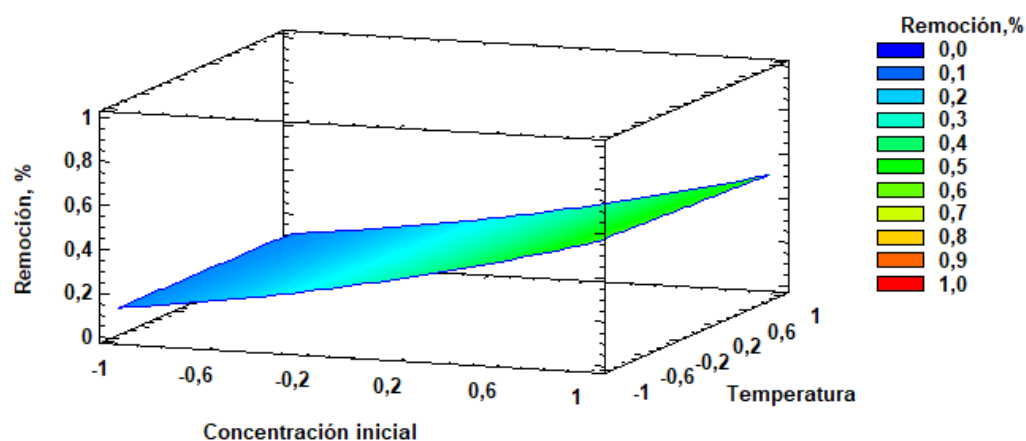


Figura 19. Gráfica de superficie de respuesta estimada.

La gráfica tanto de contornos continuos (Figura 20) y de contornos por regiones (Figura 21), es una vista de la parte superior de la Figura 19, éstas nos permiten encontrar el porcentaje de remoción de Cr (VI) que pueden ser removidos al variar los valores de temperatura y concentración inicial con solo interpolar y relacionar los colores.

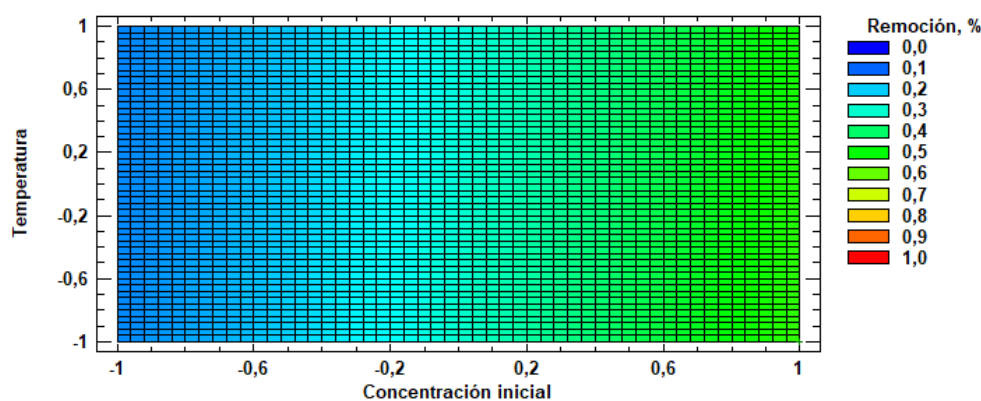


Figura 20. Gráfica de contornos continuos.

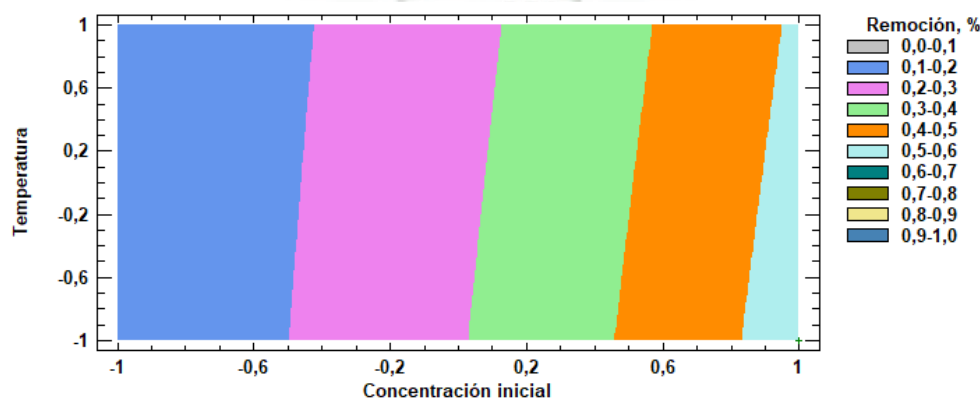


Figura 21. Gráfica de contornos por regiones.

CONCLUSIONES

- Primera.** Se determinó que el tratamiento ácido tuvo un mejor efecto en el material biosorbente para la remoción de Cr (VI).
- Segunda.** Se validó el método espectrofotométrico de la 1,5-Difenilcarbazida, encontrándose un método lineal, preciso, exacto y posee un límite de detección y cuantificación amplio.
- Tercera.** Se encontró que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 120 minutos y la dosis adsorbente de 0,5 g.
- Cuarta.** Se encontró que el mayor porcentaje de remoción obtenido fue de 55,42 % con un tamaño de partícula de 425-250 μm , con pretratamiento ácido, temperatura de 20°C y concentración inicial de Cr (VI) de 150 mg/L.
- Quinta.** Se logró evaluar el proceso de biosorción de la inflorescencia del *Chenopodium quinoa* (quinua) para la remoción de Cromo (VI).

RECOMENDACIONES

1. Realizar una mayor caracterización de la inflorescencia de la quinua.
2. Evaluar el proceso de biosorción incluyendo un mayor número de variables, como el pH, concentración de biomasa, relación del área de superficie a volumen.
3. Realizar el proceso de biosorción utilizando muestras reales contaminadas con Cr (VI).
4. Evaluar la realización del proceso a mayor escala con el fin de conocer si es viable y conocer los posibles costos de aplicación a una escala industrial.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cuberos E, Rodriguez AI, Prieto-Suárez E. Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista de Salud Pública*. 2009;11(2):278-89.
2. Méndez JP, Ramírez CAG, Gutiérrez ADR, García FP. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*. 2009;10(1):29-44.
3. Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;349(1):256-64.
4. Medina M, Pozo P. Determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre, ubicada en el sector de Izamba, Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de absorción atómica. *InfoANALÍTICA*. 2016(1).
5. Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(2):909-17.
6. Singh K, Hasan S, Talat M, Singh V, Gangwar S. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*. 2009;151(1):113-21.
7. Mozo Valdivieso RF. Determinación del nivel de cromo hexavalente en los pozos tubulares y efluentes de drenaje de las lagunas de oxidación, del distrito de moche, en el periodo enero-agosto del 2010. 2012.
8. MINSA MdS-. Decreto Supremo N° 031-2010-SA .- Aprueban el Reglamento de la calidad de Agua para Consumo Humano. In: Perú, editor. 2010.
9. MINAM MdA-. Decreto Supremo N° 003-2010-MINAM. Límites Máximos permisibles para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel. 2010.
10. Bolaños EQ, Tejada C, Ruíz V. Remediación de aguas contaminadas con cromo utilizando diferentes biomateriales residuales. *Revista Ciencias e Ingeniería al Día*. 2014;9(1):25-42.
11. Woodford C. Water pollution: an introduction. Explainthatstuff.2017 [

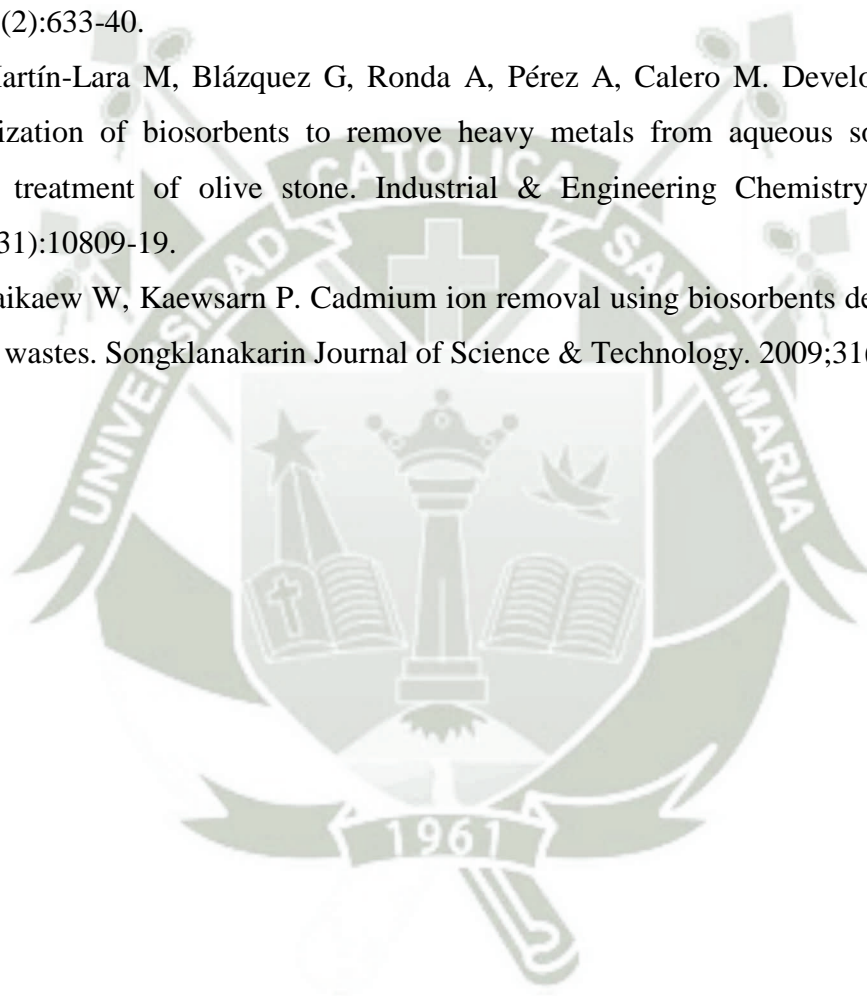
12. Council. NRD. Water Pollution Facts, Effects of Water Contamination, Clean Water Act. NRDC.2017 [
13. centers. Ep. What Is Water Pollution. Environmental pollution centers.2017 [
14. Nature. WWFF. Water Pollution. WWF.2017 [
15. Laboy-Nieves EN, Schaffner FC, Abdelhadi A, Goosen MF. Environmental management, sustainable development and human health: CRC Press; 2008.
16. Studycom. Heavy Metals: Definition & Examples. 2017.
17. ThoughtCo. Heavy Metal Definition and List. What are the heavy metals? 2017.
18. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. Molecular, clinical and environmental toxicology: Springer; 2012. p. 133-64.
19. Lenntech. Heavy Metals: Water Treatment Solutions.; 2017 [
20. Yedjou CG, Tchounwou PB. In-vitro cytotoxic and genotoxic effects of arsenic trioxide on human leukemia (HL-60) cells using the MTT and alkaline single cell gel electrophoresis (Comet) assays. Molecular and cellular biochemistry. 2007;301(1-2):123-30.
21. Patlolla AK, Barnes C, Hackett D, Tchounwou PB. Potassium dichromate induced cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. International journal of environmental research and public health. 2009;6(2):643-53.
22. Yedjou CG, Tchounwou PB. N-acetyl-l-cysteine affords protection against lead-induced cytotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. International journal of environmental research and public health. 2007;4(2):132-7.
23. Sutton DJ, Tchounwou PB. Mercury induces the externalization of phosphatidylserine in human renal proximal tubule (HK-2) cells. International journal of environmental research and public health. 2007;4(2):138-44.
24. Medscape. Heavy Metal Toxicity 2017 [
25. Lenntech. Chromium - Cr. Chemical properties of chromium - Health effects of chromium - Environmental effects of chromium. 2017.
26. Haddad HH. The Effect of heavy metals cadmium, chromium and iron accumulation in human eyes. American Journal of Analytical Chemistry. 2012;3(10):710.
27. Baduel ES. Toxicity of Hexavalent Chromium: Environmental Physical Agents; 2013 [

28. Registry AfTSaD. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM In: SERVICES USDOHAH, editor. 2012.
29. IRIS E. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. In: Draft ER, editor. 2010.
30. Agency USEP. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment In: Forum RA, editor. 2005.
31. Abbas SH, Ismail IM, Mostafa TM, Sulaymon AH. Biosorption of heavy metals: a review. *Journal of Chemical Science and Technology*. 2014;3(4):74-102.
32. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology advances*. 2009;27(2):195-226.
33. Volesky B, Holan ZR. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*. 1995;11(3):235-50.
34. Ashkenazy R, Gottlieb L, Yannai S. Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption. *Biotechnology and Bioengineering*. 1997;55(1):1-10.
35. Ahalya N, Ramachandra T, Kanamadi R. Biosorption of heavy metals. *Res J Chem Environ*. 2003;7(4):71-9.
36. Wang J, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology advances*. 2006;24(5):427-51.
37. Malkoc E, Nuhoglu Y. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;127(1):120-8.
38. Modak J, Natarajan K. Biosorption of metals using nonliving biomass-A review. *Minerals and metallurgical processing*. 1995;12(4):189-96.
39. Zouboulis A, Matis K, Hancock I. Biosorption of metals from dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Methods*. 1997;26(2):255-95.
40. Gadd G, White C. Copper uptake by *Penicillium ochro-chloron*: influence of pH on toxicity and demonstration of energy-dependent copper influx using protoplasts. *Microbiology*. 1985;131(8):1875-9.
41. Romera E, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez M, Munoz J. Biosorption with algae: a statistical review. *Critical reviews in biotechnology*. 2006;26(4):223-35.

42. Volesky B, Naja G. Biosorption technology: starting up an enterprise. *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation*. 2007;6(2-4):196-211.
43. Kapoor A, Viraraghavan T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresource Technology*. 1998;63(2):109-13.
44. Lawrence K, Wang J, Stephen T, Yung-Tse H. *Handbook of environmental engineering, environmental bioengineering*. Springer, New York; 2010.
45. Meyhuay M. QUINUA: Operaciones de Poscosecha. In: Danilo Mejia BL, editor. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*.
46. Puno DRA. LA REVOLUCIÓN DE LA QUINUA 2018 [Available from: <http://www.agropuno.gob.pe/?q=node/1196>].
47. James LEA. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): composition, chemistry, nutritional, and functional properties. *Advances in food and nutrition research*. 2009;58:1-31.
48. Showkat AB, Sim SF, Nasir M, Ibrahim M. Spectrophotometric Analysis of Caffeine. *International journal of analytical chemistry*. 2015;2015.
49. Trumbo TA, Schultz E, Borland MG, Pugh ME. Applied spectrophotometry: analysis of a biochemical mixture. *Biochemistry and Molecular Biology Education*. 2013;41(4):242-50.
50. Khopkar SM. *Basic concepts of analytical chemistry*: New Age International; 1998.
51. Miller FP, Vandome AF, McBrewster J. *Beer-Lambert Law*. VDM Publishing Saarbrücken, Germany; 2009.
52. Dem B. *Spectrophotometer Instrumentation : Principle and Applications* 2017 [Available from: <http://www.biochemden.com/spectrophotometer-instrumentation-principle/>].
53. Shimadzu. *The Structure of a Spectrophotometer* 2017 [
54. ACTTR. *What Are The Types of Lamps in An UV-Vis Spectrophotometer?* 2017.
55. Rzaşa S, Owczarzak W. Methods for the granulometric analysis of soil for science and practice. *Polish Journal of Soil Science*. 2015;46(1):1.

56. Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Martín-Lara M, Tenorio G. Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera. *Afinidad*. 2010;67(548).
57. Severiche-Sierra C, García HG. Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Revista Ingenierías USBmed*. 2013;4(1):22-6.
58. Jain M, Garg V, Kadirvelu K. Chromium (VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of hazardous materials*. 2009;162(1):365-72.
59. Reddy K. GRAIN SIZE ANALYSIS (SIEVE AND HYDROMETER ANALYSIS). *Engineering Properties of Soils Based on Laboratory Testing*.
60. Acosta-Rodríguez I, González H, Moctezuma-Zárate M, Cárdenas J, Martínez M. Remoción de Cromo (VI) en solución por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck). *Revista Académica de investigación*. 2012;9:1-16.
61. Gao H, Liu Y, Zeng G, Xu W, Li T, Xia W. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150(2):446-52.
62. INTERNATIONAL A. *Official Methods of Analysis* 2016.
63. Qaiser S, Saleemi AR, Umar M. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electronic journal of Biotechnology*. 2009;12(4):3-4.
64. Malkoc E, Nuhoglu Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007;46(10):1020-9.
65. Rao RA, Rehman F. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):405-12.
66. Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155(1):378-84.

67. Gupta S, Babu B. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150(2):352-65.
68. Jain M, Garg V, Kadirvelu K. Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr (VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of hazardous materials*. 2009;171(1):328-34.
69. Anandkumar J, Mandal B. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 2009;168(2):633-40.
70. Martín-Lara M, Blázquez G, Ronda A, Pérez A, Calero M. Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52(31):10809-19.
71. Saikaew W, Kaewsarn P. Cadmium ion removal using biosorbents derived from fruit peel wastes. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*. 2009;31(5).



ANEXOS

ANEXO I

Matriz del Diseño Experimental Multinivel con variables reales

Ensayos	VARIABLES			
	Concentración	Temperatura	Pretratamiento	Tamaño de partícula
1	50	20	Con	850 - 425
2	150	20	Con	850 – 425
3	50	40	Con	850 – 425
4	150	40	Con	850 – 425
5	100	30	Con	850 – 425
6	100	30	Con	850 – 425
7	50	20	Sin	850 – 425
8	150	20	Sin	850 – 425
9	50	40	Sin	850 – 425
10	150	40	Sin	850 – 425
11	100	30	Sin	850 – 425
12	100	30	Sin	850 – 425
13	50	20	Con	425 – 250
14	150	20	Con	425 – 250
15	50	40	Con	425 – 250
16	150	40	Con	425 – 250
17	100	30	Con	425 – 250
18	100	30	Con	425 – 250
19	50	20	Sin	425 – 250
20	150	20	Sin	425 – 250
21	50	40	Sin	425 – 250
22	150	40	Sin	425 – 250
23	100	30	Sin	425 – 250
24	100	30	Sin	425 – 250
25	50	20	Con	250 – 150
26	150	20	Con	250 – 150
27	50	40	Con	250 – 150
28	150	40	Con	250 – 150
29	100	30	Con	250 – 150
30	100	30	Con	250 – 150
31	50	20	Sin	250 – 150
32	150	20	Sin	250 – 150
33	50	40	Sin	250 – 150
34	150	40	Sin	250 – 150
35	100	30	Sin	250 – 150
36	100	30	Sin	250 – 150

ANEXO II

Resultados obtenidos a partir de la matriz del diseño experimental

Ensayos	VARIABLES				RESULTADOS	
	Concentración	Temperatura	Pretratamiento	Tamaño de partícula	% Remoción	qe
1	50	20	Con	850 - 425	30,39	1,74
2	150	20	Con	850 - 425	36,32	5,27
3	50	40	Con	850 - 425	30,39	1,74
4	150	40	Con	850 - 425	36,32	4,78
5	100	30	Con	850 - 425	33,09	1,90
6	100	30	Con	850 - 425	33,09	1,90
7	50	20	Sin	850 - 425	15,67	0,75
8	150	20	Sin	850 - 425	40,23	2,90
9	50	40	Sin	850 - 425	15,67	0,75
10	150	40	Sin	850 - 425	38,03	3,71
11	100	30	Sin	850 - 425	28,65	1,10
12	100	30	Sin	850 - 425	27,65	1,10
13	50	20	Con	425 - 250	42,28	6,24
14	150	20	Con	425 - 250	55,42	2,15
15	50	40	Con	425 - 250	44,12	2,54
16	150	40	Con	425 - 250	54,42	2,15
17	100	30	Con	425 - 250	48,12	6,14
18	100	30	Con	425 - 250	49,77	5,86
19	50	20	Sin	425 - 250	16,28	0,78
20	150	20	Sin	425 - 250	25,95	3,91
21	50	40	Sin	425 - 250	19,18	0,50
22	150	40	Sin	425 - 250	44,64	3,59
23	100	30	Sin	425 - 250	20,11	1,01
24	100	30	Sin	425 - 250	25,95	3,91
25	50	20	Con	250 - 150	39,86	2,29
26	150	20	Con	250 - 150	49,45	1,88
27	50	40	Con	250 - 150	41,18	6,08
28	150	40	Con	250 - 150	49,45	5,70
29	100	30	Con	250 - 150	44,00	1,67
30	100	30	Con	250 - 150	44,00	1,67
31	50	20	Sin	250 - 150	11,32	1,70
32	150	20	Sin	250 - 150	25,19	2,83
33	50	40	Sin	250 - 150	8,18	0,39
34	150	40	Sin	250 - 150	20,42	0,46
35	100	30	Sin	250 - 150	15,76	0,94
36	100	30	Sin	250 - 150	14,22	0,68